This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

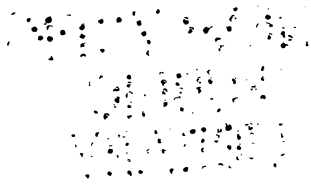
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907031 0

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY



Inhalt

des sieben und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Ueber Bedingungen, welche die chemische Verwandtschaft modificiren. Von J. H. Gladstone . . .	1
II.	Ueber die katalytische Kraft einiger Oxyde . . .	6
III.	Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure neben Alkalien, alkalischen Erden, Thonerde und den Oxyden des Eisens und Mangans	8
IV.	Anwendung des doppeltkohlensauren Baryts in der analytischen Chemie	10
V.	Bestimmung des Kohlenstoffs	11
VI.	Ueber Patera's Anwendung einiger analytischer Methoden zur Ersetzung von Hüttenprocessen. Von Karl Ritter von Hauer	14
VII.	Ueber die Entglasung des Glases. Von J. Pelouze .	25
VIII.	Ueber die Färbung des Glases durch die alkalischen Schwefelmetalle	34
IX.	Ueber Wismuthchlorür	36
X.	Ueber das Butylmercaptan und Butylurethan . . .	37
XI.	Freiwillige Zersetzung gewisser methylschwefelsaurer Salze	42
XII.	Ueber einige Abkömmlinge des Xylols	43
XIII.	Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf Brucin . .	46

		Seite
XIV.	Ueber Form und Zusammensetzung einiger weinsauren Salze	48
XIV.	Ueber die Krystallform der Traubensäure und der rechts und links weinsauren Doppelsalze	50
XV.	Bildung von Caseïn bei der Fäulniss von Fibrin. Von Gunning	52
XVI.	Ueber die Fette und die nährenden Eigenschaften des Fleisches verschiedener Fische. Von Payen	54
XVII.	Notizen.	
	1. Sanguinarin, identisch mit Chelerythrin	61
	2. Ueber Ferrum pulveratum	62
	3. Trennung des Kobalts vom Nickel	—
	4. Ein neuer Kohlensäure-Apparat	63
	5. Ueber Jodstrychnin	—
	6. Zur Chlorimetrie	64

Zweites und drittes Heft.

XVIII.	Ueber die Erdphosphate des Harns. Von Dr. C. Neubauer	65
XIX.	Ueber Rutinsäure und Quercitrin. Von Dr. H. Hlasiwetz	97
XX.	Ueber das Phloretin. Von Prof. Dr. H. Hlasiwetz	105
XXI.	Einwirkung des Schwefelammoniums auf Paranitranilin	127
XXII.	Die Anilidverbindungen der Apfelsäure	129
XXIII.	Ueber Anilin, Stickstoffbenzol und Benzidin	131
XXIV.	Einige Acetyl- und Phosphorverbindungen	132
XXV.	Ueber quantitative Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn	134
XXVI.	Ueber die Zusammensetzung des Kreosot. Von E. v. Gorup-Besanez	137
XXVII.	Ueber die Produkte der trocknen Destillation verschiedener Torf- und Braunkohlen-Sorten. Von Fr. L. Sonnenschein	142
XXVIII.	Ueber einige Verbindungen des Aethylamins. Von Fr. L. Sonnenschein	147
XXIX.	Ueber Rubian und dessen Zersetzungsprodukte. Von Edw. Schunck	154
XXX.	Ueber die Amide der fetten Säuren	157
XXXI.	Zusammensetzung des Hämatoïdins. Von Ch. Robin	161
XXXII.	Die angebliche Pyrogallussäure im Holzessig	164
XXXIII.	Ueber einige krystallinische Legirungen. Von Fr. L. Sonnenschein	168

Seite

XXXIV. Chemische Notizen. Von Dr. Alexander Müller.
I. Stopfbüchsen 170
II. Verbrennung von Kalium und Natrium in Sauerstoffgas 172
III. Apparat zur Auffangung elektrolytischer Gase . 173
IV. Die Verbrennung des Wasserstoffs in einem abgegränzten Sauerstoffvolumen 174
XXXV. Verhalten des unterschwefligsauren Natrons gegen gewisse Salze 175
XXXVI. Anwendung des unterschwefligsauren Natrons in der analytischen Chemie 177
XXXVII. Die Anwendung des chromsauren Kalis in der Voluminometrie 179
XXXVIII. Ueber salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali . . . 182
XXXIX. Einfluss des freien Sauerstoffs bei Reductions- und Oxydations-Analysen 186
XL. Notizen.
1. Ueber die Entzündlichkeit des Wasserstoffgases. Von Baudrimont 187
2. Die in den Hülsen des Blasenstrauchs (Colutea arborescens) eingeschlossene Luft . . . 188
3. Ueber die Auffindung des Zuckers im diabetischen Harne . . . . . —
4. Verbindung des Jodsilbers mit salpetersaurem Silberoxyd 189
5. Ein neues Silbererz 190
6. Ueber Darstellung des Aluminiums . . . 191
7) Entstehung des Quarzes auf wässrigem Wege . —
8. Schwefligsaures Quecksilberoxyd 192
9. Ein neues Mineral . . . . . —

Viertes Heft.

XLI. Ueber die hydraulischen Kalke, die künstlichen Steine und über verschiedene neue Anwendungen der löslichen Alkalisilicate. Von F. Kuhlmann . . . 193
XLII. Analysen badischer Mineralien 205
XLIII. Mineralanalysen 207
XLIV. Verbindungen des Zinnoxyds mit Arsensäure . . 209
XLV. Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxyd und Eisenoxydul 211
XLVI. Ueber Legirungen 212

		Seite
XLVII.	Zusammensetzung und Phosphorescenz des (rhomboëdrischen) sogenannten platten schwefelsauren Kalis	216
XLVIII.	Ueber die Löslichkeit verschiedener Metalloxyde und kohlensaurer Erden, so wie über einige Reactionen ihrer Lösungen. Von A. Bineau	219
XLIX.	Ueber Kieselsäurehydrat, erhalten durch Zersetzung des kieselsauren Natrons aus Kattundruckereien. Von E. M. Plessy	221
L.	Ueber die Zersetzung einiger Körper unter dem Einflusse der katalytischen Kraft. Von Thenard, Vater u. Sohn	224
LI.	Ueber die Bedeutung des Kochsalzes in der Agrikultur	227
LII.	Ueber einige zuckerartige Substanzen. Von Berthelot	230
LIII.	Ueber neutrale Verbindungen der zuckerartigen Substanzen mit Säuren. Von Berthelot . . .	235
LIV.	Ueber die Bildung von Caprylaldehyd. Von Jules Bouis	239
LV.	Ueber Acetylamin und seine Derivate. Von J. Natanson	242
LVI.	Ueber einige der Basen des Steinkohlenöls und das Chrysen	247
LVII.	Notizen.	
	1. Wasser aus einem vulcanischen See . . .	249
	2. Darstellung des Strontiums und Magnesiums .	251
	3. Chlor, Verhalten zu Oxalsäure . . .	252
	4. Ueber die Krystallisation des Platins beim Schmelzen	—
	5. Die Reinigung der Schwefelsäure von arseniger Säure	253
	6. Darstellung von Eisenoxydul, Manganoxydul und Zinnoxydul	—
	7. Analyse der Eischale von Alligator sclerops .	254
	8. Analyse von Hechtschuppen	—
	9. Ueber einen grünen Farbstoff aus der Artischocke. Von Verdeil	—
	10. Ueber neue Eigenschaften der frisch geglühten Holzkohle	255
	Literatur	256

Fünftes Heft.

		Seite
LVIII.	Ueber Catechu und dessen Säuren	257
LIX.	Ueber Haare und Hornsubstanz	261
LX.	Ueber die sogenannten Jalappaharze	267
LXI.	Ueber die Umwandlung des Toluol in Benzoëalkohol und in Toluylsäure. Von S. Cannizzaro	270
LXII.	Ueber das Populin	274
LXIII.	Ueber die oxydirenden Eigenschaften des Perchloräthers. Von F. Malaguti	277
LXIV.	Ueber die Insolinsäure, ein Oxydationsprodukt der Cuminsäure. Von A. W. Hofmann	279
LXV.	Ueber Methyluramin und seine Derivate. Von Dessaignes	282
LXVI.	Darstellung von Palmitinsäure aus Mafurra-Talg. Von d'Oliveira Pimentel und J. Bouis	286
LXVII.	Ueber die Verbindungen des Wismuthoxyds mit der Chromsäure. Von Dr. Julius Löwe	288
LXVIII.	Ueber die Einwirkung der Chlormetalle auf Jodblei. A. Engelhardt	293
LXIX.	Ueber die Zusammensetzung des Vivianits von Kertsch und des Eisenlasurs. Von Heinrich Struve	302
LXX.	Ueber den Schaumkalk als Pseudomorphose von Aragonit. Von G. Rose	308
LXXI.	Notizen.	
	1. Zu der Untersuchung über Ichthyosismasse	313
	2. Ueber Dôglal und Aethal	—
	3. Schwefelcyanäthylen	314
	4. Ueber den Harnstoffgehalt im diabetischen Harn	315
	5. Ueber Cystin	—
	6. Doppelsalze aus den Chloriden von Cadmium, Wismuth und Uran mit denen der organischen Alkalien	316
	7. Kupfervitriol auf Stypticit	317
	8. Ueber columbischen Guano und das Verhalten des phosphorsauren Kalks der Knochen	318
	9. Titrirung des Blutlaugensalzes	319
	10. Reaction der Eisenoxydulsalze bei Anwesenheit von Kupfersalzen	—
	11. Analyse der Chromerze	320

Sechstes Heft.

		Seite
LXXII.	Untersuchungen über die Constitution des Bluts verschiedener Gefässe und den Zuckergehalt derselben insbesondere. Von C. G. Lehmann . .	321
LXXIII.	Ueber den Amylalkohol. Von L. Pasteur . .	359
LXXIV.	Neue Darstellungsweise des Siliciums . . .	362
LXXV.	Ueber Silicium und krystallisirten Kohlenstoff. Darstellung und Eigenschaften des Fluoraluminiums. Von H. St. Claire Deville	364
LXXVI.	Ueber Bildung von Salpetersäure. Von S. de Luca	368
LXXVII.	Ueber die rothe Färbung des Schwefels . . .	369
LXXVIII.	Ueber den Einfluss der Salzsäure auf die Fällbarkeit einiger Metalle durch Schwefelwasserstoff. Von Moritz Martin	371
LXXIX.	Neue Methode, Spuren von Blei und Kupfer neben andern Körpern nachzuweisen. Von J. Löwenthal	378
LXXX.	Notizen.	
	1. Zusammensetzung der mit dem Namen *„brass“* belegten Eisenerze aus den Kohlengebirgen von Süd-Wales	380
	2. Ueber molybdänsaures Bleioxyd . . .	381
	3. Meteoreisen aus Thüringen	382
	4. Ueber Serpentine und Seifensteine . . .	383

Siebentes und achtes Heft.

LXXXI.	Ueber die Fabrikation von Pulverkohle in Cylindern und über die Darstellung derselben durch überhitzte Wasserdämpfe. Von Kahl, Lieutenant der Artillerie und Lehrer der Physik u. Chemie an der K. Kriegsschule zu Dresden. (Mit Abbild. auf Tab. I.)	385
LXXXII.	Ueber das Benzin im Steinkohlengas. Von Dr. Rudolf Pitschke	415

Seite

LXXXIII. Ueber Destillationsprodukte des Blätterschiefers und der Braunkohle 418

LXXXIV. Ueber die Balsame. Von E. A. Scharling . . 420

LXXXV. Ueber das unterschwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak und die ammoniakbasischen Metallsalze überhaupt. Von E. Schweizer 430

LXXXVI. Ueber hydraulische Mörtel. Von August Winkler in Breslau 444

LXXXVII. Ueber die Verbindungen des Wismuthoxyds mit der Chromsäure. Von Dr. Julius Löwe. No. III . 463

LXXXVIII. Ueber quantitative Abscheidung des Wismuthoxyds mittelst einer Auflösung von saurem chromsauren Kali. Von Dr. Julius Löwe 464

LXXXIX. Ueber die quantitative Trennung des Wismuthoxydes von dem Cadmiumoxyde mittelst saurem chromsauren Kali. Von Dr. Julius Löwe . . . 469

XC. Ueber die Verbindungen der Phosphor-Molybdänsäure mit einigen Basen. Von Dr. Max Seligsohn 470

XCI. Beiträge zur Kenntniss der Lithionsalze. Von C. Scheibler 485

XCII. Notizen.

1. Ueber die vermeintliche Intentität der Oxyphensäure mit den farblosen Hydrochinon. Von R. Wagner 490
2. Ueber die Erdphosphate des Harns. Von Dr. C. Neubauer, Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden 491
3. Ueber die Darstellung des Aluminiums: Von H. Sainte-Claire Deville 492
4. Ueber das Aluminium von Paris . . . 493
5. Ueber das Barium 494
6. Ueber Zusammensetzung des Ozons . . . —
7. Ueber Ozon und Ozonwirkungen in Pilzen . 496
8. Ueber den vermeintlichen Einfluss der heissen Gebläseluft auf die Vermehrung des Phosphors im grauen Roheisen 497
9. Ueber die Bereitung des Colomel auf nassem Wege 499
10. Grünfärbung der Flamme brennender Körper durch Chlor . . . . . —

Seite

11. Verfahren zur Darstellung eines sehr festen Kittes. Von Sorel 500
12. Künstlicher Meerschaum. Von L. Wagenmann, Techniker 502
13. Ueber die Prüfung des Essigs . . . . . —
14. Ein Salz, welches mit Salzsäure Ammoniak entwickelt 503
15. Eine neue Art Krystallmodelle 504
16. Ueber Azobenzol und Benzidin 505
17. Analyse eines babylonischen Cylinders und Amulets 506
18. Ueber die Identität der Hämatinsalpetersäure mit der Pikraminsäure. Von Aimé Girard . 507

I.

Ueber Bedingungen, welche die chemische Verwandtschaft modificiren.

Von

J. H. Gladstone.

(Philos. Magaz. IX. No. 62. p. 535.)

Die zu lösende Frage ist: was findet Statt, wenn zwei binäre Verbindungen A B und C D unter solchen Umständen zusammengebracht werden, dass sie selbst sowohl, als die Produkte ihrer gegenseitigen Einwirkung. frei aufeinander wirken können? Bleiben sie, wie man allgemein annimmt, unverändert oder entstehen zufolge überwiegender Verwandtschaftskraft A D und C B? oder theilen sich nach Berthollet's Ansicht A und C in gewissen Proportionen zwischen B und D, wobei diese Proportionen nicht nur durch den Unterschied der Verwandtschaftsintensität, sondern auch durch den Unterschied in der Menge der Körper bestimmt werden? Und, das Letzte als richtig vorausgesetzt, nehmen die durch die Reaction entstandenen Mengen von A D und C B fortschreitend zu mit der relativen Vermehrung von A B? oder finden plötzliche Uebergänge Statt, wie neulich von Bunsen und Debus beobachtet wurde, wenn die Produkte auf einmal aus dem Wirkungskreise entfernt wurden?

Die Farbe, welche durch Mischung verschiedener Salze in wässeriger Lösung entsteht, sollte Aufschluss geben. Indess giebt es nicht viele zu solchen Zwecken geeignete farbige Salze, und meistens giebt eine Base mit verschiedenen Säuren gleich gefärbte Salze. Die Verbindung

Eisenoxyds eignen sich vorzugsweise zu den in Rede stehenden Versuchen, da einige intensiv, andere fast gar nicht gefärbt sind.

Zuerst wurden die Bedingungen für die Entstehung des blutrothen Sulphocyanids erforscht. Mischt man bekannte Mengen verschiedener Eisensalze und Sulphocyanide unter einander, so wird nie alles Eisen in das rothe Salz verwandelt, und es zeigt sich, dass die umgewandelte Menge abhing von der Natur der mit dem Eisenoxyd verbundenen Säure und der mit dem Schwefelcyan verbundenen Base, und dass es nicht darauf ankam, wie Basen und Säuren vor ihrer Mischung verbunden waren, so lange nur dieselben Mengen in Lösung gebracht wurden.

Wenn man gleiche Aequivalente eines Eisenoxydsalzes und eines Sulphocyanids mischte und dann bekannte Mengen der einen oder der andern Verbindung hinzusetzte, so wuchs immer der Gehalt an rothem Salz und zwar in der Art, dass die Zahlen der Versuche, wenn man die Anzahl Aequivalente des zugesetzten Salzes als Abscissen und die des rothen gebildeten als Ordinaten aufträgt, regelmässige Curven geben, jedoch nicht zur Zweiten Ordnung gehörige. Die Curven, welche die Versuche mit $KCyS_2$ und dem salpetersauren, schwefelsauren Eisenoxyd und Eisenchlorid gaben, schienen dieselben zu sein, aber die Schwefelcyanwasserstoffsäure gab eine verschiedene Curve. Der dunkelste Farbenton wurde erreicht, wenn man salpetersaures Eisenoxyd mit der Schwefelcyanverbindung mischte, aber selbst bei Anwendung von 1 Aequiv. des ersteren auf 3 Aequiv. des letztern entstand nur 0,134 Aequiv. des rothen Eisensalzes und nach Zusatz von 375 Aequiv. KCy blieb immer noch eine erkennbare Menge des salpetersauren Eisenoxyds unzersetzt. Bei Zusatz eines farblosen Salzes zu der Lösung des Eisenschwefelcyanids vermindert sich nicht nur deren Farbe, sondern die Verminderung fand auch statt in einem regelmässig zunehmenden Verhältniss zur Masse des Salzes.

Das schwarze gallussaure Eisenoxyd erhielt sich ganz analog dem Sulphocyanid. Aehnliche Resultate, die Ber-

t h o l l e t's Ansicht bestätigten, lieferten auch das mekonsäure, pyromekonsaure, das purpurfarbige und rothe komensäure und das essigsaure Eisenoxyd, namentlich auch die blaue Auflösung des Eisencyanürcyanids in Oxalsäure; auch das rothe Bromid, wiewohl nicht so klar in den Reactionen, konnte als bestätigend betrachtet werden.

Der Einfluss des Wassers auf die Farbe des Eisenschwefelcyanids war sehr gross, aber die Natur desselben konnte nicht genau ermittelt werden, da die Einwirkung immer gleichartig war, auf was für Weise auch das Sulphocyanid hervorgebracht sein mochte. Auf die andern Eisensalze schien das Wasser nicht in gleicher Weise zu wirken.

In Bezug auf die Reihenfolge der Verwandtschaft der verschiedenen Säuren zum Eisenoxyd, verglichen mit dem Kali, lassen sich aus der grossen Anzahl Versuche annähernde Zahlen geben. Setzt man die am schwächsten verwandte Schwefelcyanwasserstoffsäure = 1, so erhalten die andern Säuren folgende Zahlen: Salpetersäure 4, Salzsäure 5, Schwefelsäure 7, Gallussäure 10, Pyromekon-, Mekon-, Essigsäure 30, Bromwasserstoffsäure, Komensäure, Citronensäure 100 und Eisencyanwasserstoff 170.

Das scharlachrothe Goldbromid, mit einem Chloralkali behandelt, gab ein schlagendes Beispiel ab für die Wirkung der Masse in allmählicher Ueberwindung einer starken Verwandtschaft. Aehnlich verhielt sich, wiewohl nicht so in die Augen fallend, das rothe Platinjodid. Gleiches gilt von dem schwefelsauren Kupferoxyd, wenn es mit verschiedenen Chloriden behandelt wird. Das Manganoxydoxydul löst sich in Schwefelsäure oder Phosphorsäure mit rother, in andern Säuren mit brauner Farbe; Schwefelsäure oder Phosphorsäure ändern die Farbe des Chlorids und umgekehrt Salzsäure die des Phosphats oder Sulphats. Aehnliches findet zwischen dem grünen Chlorid und dem purpurnen Fluorid des Molybdäns statt. Auch die blaue Lösung, welche Gallussäure mit Eisenoxyduloxydlösung bildet, zeugt für dasselbe Gesetz.

Die Intensität der Fluorescenz, welche eine Lösung von saurem schwefelsauren Chinin zeigt, wird durch ein

beigemischtes Chlorid, Bromid oder Jodid verändert, je nach der Natur und Masse des zugesetzten Salzes. Andererseits werden nicht fluorescirende Lösungen von salzsaurem Chinin durch Schwefelsäure, Phosphor-, Salpeter- und andere Säuren fluorescirend gemacht. Aehnliches Verhalten zeigen das Chinidin, die Basen in der Rosskastanienrinde und in der Stramoniumtinctur und ein Gleiches gilt von den zusammengesetzten Aethern und Salzen mit metallischer Basis, wenn Alkohol als Lösungsmittel angewendet wird.

An den Salzen von Blei, Quecksilber, Zink, Kali, Natron, Kalk, Baryt und Ammoniak zeigte sich auf indirecte Weise ein ähnliches Verhalten wie an den bisher erwähnten Verbindungen und das Gesetz scheint daher ein allgemein gültiges zu sein.

Die Thatsache, dass ein vollständiger Austausch zwischen Basen und Säuren durch eine sich ausscheidende unlösliche Verbindung eintreten kann, ist übereinstimmend mit Bergmanns und Berthollet's Theorie, aber nicht so ist die Thatsache, dass zwei lösliche Salze nicht mit einander vermischt werden können, ohne dass ein Niederschlag entsteht, wenn eines der entstehenden Produkte ein unlösliches Salz ist. Die einzige Ausnahme davon, die beim oxalsauren Eisen bei Gegenwart eines Yttererdesalzes eintritt, ist bei genauerer Betrachtung auch in Uebereinstimmung mit Berthollet's Principien. Die vollständige Ausfällung eines unlöslichen Salzes bei Vermischung zweier löslichen beruht darauf, dass die unlösliche Verbindung auf einmal aus dem Reactionsfelde entfernt wird. Aehnlich verhält es sich in den Erscheinungen, bei denen eine Verflüchtigung eintritt, und analog ist das Auskrystallisiren einer Verbindung, wenn nicht genug Lösungsmittel für dieselbe vorhanden ist.

Auch die Diffusionserscheinungen Malaguti's wurden geprüft, so wie die Löslichkeit gewisser Stoffe durch andere in Freiheit gesetzte und stimmten mit den obigen Principien überein.

Alle angestellten Versuche boten kein unzweideutiges Beispiel dar, dass zwei Substanzen so starke Verwandt-

schaft zu einander gehabt hätten, um sich mit Ausschliessung aller übrigen anwesenden Stoffe ähnlicher Art unter einander zu verbinden. Einige vermeintliche Ausnahmen sind in der That keine wirklichen und es lassen sich daher folgende allgemeine Regeln aufstellen:

1) Wenn zwei oder mehre binäre Verbindungen vermischt werden, so dass alle entstehenden Produkte Freiheit haben, auf einander zu wirken, so tritt jedes elektropositive Element in Verbindung mit jedem elektronegativen und zwar in bestimmten constanten Verhältnissen.

2) Diese Verhältnisse sind unabhängig von der Art und Weise, in welcher ursprünglich die verschiedenen Elemente angeordnet sind. Sie sind ferner nicht blos die Resultante der verschiedenen Verwandtschaftskräfte zwischen den verschiedenen Substanzen, sondern hängen auch von der Masse jeder der anwesenden Substanzen ab.

3) Eine Veränderung in der Masse einer der binären Verbindungen zieht eine Aenderung im Betrag jeder andern der binären Verbindungen nach sich und zwar in regelmässig fortschreitendem Verhältniss. Plötzliche Uebergänge treten nur ein, wenn eine Substanz mit einer andern sich in mehr als einem Verhältniss zu verbinden vermag.

4) Das Gleichgewicht der Verwandtschaften ordnet sich meistens in sehr kurzer Zeit, aber in manchen Fällen erreichen die Elemente den Endzustand ihrer Verbindung erst nach Stunden.

5) Ganz verschieden werden die Erscheinungen, wenn Fällung, Verflüchtigung, Krystallisation und vielleicht andere Wirkungen eintreten, weil dann durch die Entfernung der Substanzen das zuerst hergestellte Gleichgewicht wieder aufgehoben wird.

6) Es ist daher ein gründlicher Irrthum, wenn man die relative Stärke der Verwandtschaft durch Fällung bestimmen will, oder wenn man eine quantitative analytische Methode auf die Farbe einer Lösung begründen will, in welcher zugleich farblose Salze anwesend sind, oder wenn man eine so allgemeine Regel aufstellen wollte, wie: die stärkste Säure verbindet sich mit der stärksten Base.

II.

Ueber die katalytische Kraft einiger Oxyde.

In Bezug auf die Eigenschaft, Verbindungen von Körpern zu bewerkstelligen durch ihre blose Anwesenheit, hat J. Eyre Ashby (*Chem. Gaz.* 1855. *No.* 302. *p.* 195.) eine Reihe Oxyde untersucht, indem er dieselben auf eine Scheibe einer Drahtgaze (aus Eisen, Kupfer oder Messing bestehend) ausbreitete und die Scheibe dann auf ein mit Alkohol oder Holzgeist beinahe angefülltes Uhrglas legte. Das Oxyd wurde meistens vorher in einer Spiritusflamme erwärmt, bisweilen auch in einer Verbrennungsröhre erhitzt und das Gas darüber geleitet. Das Resultat der Versuche ist folgendes:

Ċo scheint katalytische Kraft zu besitzen, aber es befand sich vielleicht in zu dichtem Zustand, um wirksam zu sein.

C̈o unterhält die Verbrennung gut.

Ȧg wird zu Metall reducirt, welches starke Neigung zu Katalyse auf dem Drahtnetz zeigt und vollkommen wirkt, in dem Verbrennungsrohr.

Ü̇H wird in Rothgluth zu ÜÜ̈, zeigt grosse Neigung.

Ṡn hat starke, S̈n nur schwache Neigung zu Katalyse.

Ẅ, glühend angewendet, zerlegt den Alkohol, wenn es sich über demselben befindet, nicht mehr kalt.

Pb_3O_4 wird zu Ṗb geändert und zeigt starke Neigung, hört aber schnell auf.

Ċd, heiss über Holzgeist gebracht, geräth ins Glühen, erkaltet aber bald und wird unwirksam.

Ċa und Thon von Stourbridge sind unwirksam, S̈i zeigt schwache Neigung.

Thonerde scheint auf dem Drahtnetz keine katalytische Wirkung hervorzubringen, aber wenn sie glühend in absoluten Alkohol getaucht wird, so oxydirt sie einen Theil davon und verwandelt sich in eine schwarze Substanz, die

der Verf. für eine unbekannte Oxydationsstufe hält, und welche auch entsteht, wenn glühende Thonerde in Ammoniak getaucht wird.

$\dddot{N}i$, durch Rothglühen des $\dot{N}i\ddot{C}$ bereitet, ist unwirksam, aus unreinem $\dot{N}i\ddot{\ddot{N}}$ dargestellt, wirkt es kurze Zeit, aus reinem $\dot{N}i\ddot{\ddot{N}}$ gewonnen glüht es in Alkohol und Aetherdampf, wenn es vorher schwach erwärmt war.

$\ddot{M}n$ ändert sich bei Rothgluth in $\dddot{M}n$ um, welches eine gute Contactsubstanz ist; mit Umsicht angewendet katalysirt es das feuchte Gas, welches aus einer starken Ammoniakflüssigkeit aufsteigt.

$\dddot{F}e$ im Zustand eines lockern Pulvers ist die wohlfeilste und beständigste Contactsubstanz. Es katalysirt Aether, Alkohol und Holzgeist, wenn es zuvor erhitzt war, und unterhält Stundenlang die Verbrennung auf einer Oberfläche von 120 Q.-Zoll. In einer Lampe leisteten 7—8 Q.-Zoll Oberfläche 36 Stunden lang unausgesetzte Dienste und die gelinde und gleichmässige Wärme davon liess sich praktisch benutzen,

Wird Eisenoxydhydrat erwärmt, so schwärzt es sich in Alkoholdampf, erhält aber beim Erkalten seine früherc Farbe wieder. Glüht man es jedoch roth und taucht es in siedenden Alkohol oder starke Ammoniakflüssigkeit, so verwandelt es sich in schwarzes magnetisches $\dot{F}e\dddot{F}e$.

Wie gut das Eisenoxyd als Contactsubstanz wirkt, zeigt sich besonders bei der Sauerstoffentwickelung aus $\dot{K}\ddot{\ddot{C}}l$. Wenn man nämlich $\dot{K}\ddot{\ddot{C}}l$ mit $^1/_{10}$ seines Gewichts $\dddot{F}e$ erhitzt, so geht die Sauerstoffentwickelung bei viel geringerer Hitze und schneller vor sich, als wenn man, wie sonst üblich, Braunstein oder Kupferoxyd zumischt.

Der Zustand sehr feiner Vertheilung ist beim Eisenoxyd als Contactsubstanz nicht nöthig; ein alter verrosteter Nagel thut dieselben Dienste.

III.

Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure neben Alkalien, alkalischen Erden, Thonerde und den Oxyden des Eisens und Mangans.

Da die salpetersauren Salze des Eisenoxyds der Thonerde und des Mangans schon unter 160° ihre Salpetersäure verlieren und unlöslich werden, während die salpetersauren Alkalien, Erden und Magnesia in höherer Temperatur noch unzerlegt bleiben, so hat darauf J. Weeren (Pogg. Ann. XCV, 401.) eine Trennung sämmtlicher zuletzt genannten Basen von der Thonerde und den Oxyden des Eisens und Mangans gegründet, wenn zugleich Phosphorsäure anwesend ist. Eben so trennt er Phosphorsäure von den Alkalien und alkalischen Erden nebst Magnesia durch Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd. Das Verfahren ist folgendes:

Enthält die zu untersuchende Substanz Alkalien, alkalische Erden und Magnesia neben der Phosphorsäure, so dampft man ihre salpetersaure Lösung mit einer hinreichenden Menge salpetersauren Eisenoxyds zur Trockne und erhitzt bis 160°, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Aus dem ochergelben Rückstand zieht heisses Wasser alle salpetersauren Salze der Alkalien und Erden aus, während das Phosphat des Eisens zurückbleibt und nichts davon mit durchs Filter geht, wenn man das Gefäss, mit dem ausgekochten Wasser gefüllt, eine Zeit lang ruhig hat stehen lassen. Ist in der zu untersuchenden Substanz auch Thonerde, so bleibt diese beim Eisenoxyd als Phosphat, und beide werden dann, wie später angeführt werden soll, getrennt. Ist Eisenoxyd selbst schon in der Substanz vorhanden, aber nicht in hinreichender Menge, um die vorhandene Phosphorsäure zu binden, so setzt man eine salpetersaure Lösung von genau bekanntem Gehalt

senoxyd zu und bringt diesen später in Abrechnung.

Wenn endlich die Substanz auch Manganoxyd enthält, so wandelt sich dieses bei 160° in Mangansuperoxyd um und bleibt bei den phosphorsauren Salzen des Eisens und der Thonerde ungelöst zurück.

Gesetzt, der Rückstand enthalte Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde und Mangansuperoxyd, so schmilzt man ihn mit kohlensaurem Kali-Natron und etwas Kieselsäure (zur sichern Abscheidung der Thonerde), löst das phosphorsaure Alkali auf, trennt im Rückstand, wie bekannt, die Kieselsäure und scheidet Eisenoxyd und Manganoxydul in der Weinsäure und Ammoniak haltenden Lösung von der Thonerde durch Schwefelammonium.

In der salpetersauren Lösung fällt man, wenn sie $\dot{C}a$, $\dot{M}g$ und Alkalien enthält, zuerst den Kalk durch Oxalsäure, dann dampft man ein, glüht, befeuchtet mit kohlensaurem Ammoniak, glüht wieder und zieht die kohlensauren Alkalien von der $\dot{M}g$ mit Wasser aus. Oder man trennt die Magnesia von den Alkalien mittelst Kochen mit Oxalsäure und nachheriges Glühen. Die von den Phosphaten ausgezogenen salpetersauren Salze dürfen mit salpetersaurem Ammoniak und reinem Ammoniak versetzt natürlich keinen Niedcrschlag geben, sonst ist die Operation von Neuem zu beginnen.

Die angeführte Trennungsmethode ist jedoch nur anwendbar, wenn ausser Phosphorsäure keine andern starken Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure anwesend sind. Ist dies der Fall, so müssen sie zuvor entfernt werden und als Mittel dafür schlägt der Verf. vor, zur Entfernung der Schwefelsäure eine titrirte Lösung von $\dot{B}a\,\ddot{\ddot{N}}$ anzuwenden und zur Entfernung der Salzsäure salpetersaures Silberoxyd, dessen Ueberschuss leicht durch Cyanwasserstoffsäure wegnehmbar ist, während letztere Säure beim Eindampfen der Flüssigkeit sich nachher zerlegt.

Die Resultate, welche der Verf. bei Zerlegung der Phosphate von Natron, Kali, Baryterde, Kalkerde und Magnesia, jedes für sich, mittelst jener Methode erhielt, sind sehr befriedigend.

IV.

Anwendung des doppeltkohlensauren Baryts in der analytischen Chemie.

(Briefliche Mittheilung von Lector Dr. Gunning in Utrecht.)

Wenn man, wie es bei analytischen Arbeiten häufig Statt findet, schwefelsaure feuerbeständige Alkalien in kohlensaure Salze umzuwandeln hat, bedient man sich dazu ganz zweckmässig einer Lösung des obengenannten Salzes, welche, wie bekannt, leicht zu erhalten ist. Die Schwefelsäure wird dadurch vollkommen ausgefällt und die Basen in kohlensaure Salze verwandelt. Den Ueberschuss des Fällungsmittels beseitigt man leicht durch Zusatz von Ammoniak oder durch Aufkochen. In letztem Falle muss der gefällte schwefelsaure Baryt vorher abfiltrirt werden.

Besonders leicht kann man mit diesem Reagens kohlensaures Natron und Salpeter, zum Behufe der Schwefelbestimmung in organischen Körpern, von den letzten Spuren schwefelsaurer Salze befreien.

Das Salz wird sich ohne Zweifel auch zur massanalytischen Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure eignen. Hat man sie in neutraler Flüssigkeit, an Kali oder Natron gebunden, so braucht man nur mit doppeltkohlensaurem Baryt zu fällen, nach einigen Stunden durch Zusatz von Ammoniak und Filtriren den Baryt gänzlich zu beseitigen, das Filtrat zur Austreibung des Ammoniaks einzuengen und in der rückständigen Flüssigkeit durch das bekannte Verfahren die Menge des gebildeten kohlensauren Alkalis zu bestimmen. Die Menge der Kohlensäure ist das Mass der Schwefelsäure. Bei dieser Bestimmungsweise darf die ursprüngliche Flüssigkeit keine Ammoniaksalze enthalten.

Hat man die Schwefelsäure in saurer Lösung, so wird man die Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Natron oder Kali fällen müssen, den Niederschlag mit der Flüssigkeit aufkochen, damit er keine Schwefelsäure in basischer Verbindung festhalten kann, und die filtrirte Flüs-

sigkeit nebst dem Waschwasser in zwei gleiche Theile vertheilen. Im ersten ist unmittelbar der Gehalt an kohlensaurem Natron, im zweiten nach Behandlung mit kohlensaurem Baryt u. s. w. zu bestimmen. Der Unterschied zwischen beiden Bestimmungen ist massgebend für die vorhanden gewesene Menge der Schwefelsäure.

Ich hatte noch keine Gelegenheit, diese Bestimmungsweise der Schwefelsäure näher experimentell zu prüfen, übergebe sie aber mit einigem Zutrauen dem chemischen Publikum.

V.

Bestimmung des Kohlenstoffs.

Die bekannte leichte Zersetzbarkeit organischer Körper durch chromsaures Kali und Schwefelsäure hat C. Brunner (Pogg. Ann. XCV., 379.) zu einer Methode der Bestimmung des Kohlenstoffs benutzt. Er verfährt dabei auf folgende Weise:

Die zu untersuchende Substanz wird, mit der angemessenen Menge zweifach chromsauren Kalis gemengt, in eine Retorte gegeben, durch deren verkorkten Tubulus eine rechtwinklig gebogene Glasröhre gesteckt ist. Auf die Substanz giesst man eine passend verdünnte Schwefelsäure, die vollständig erkaltet ist, und erwärmt, so bald die Einwirkung überhaupt nicht oder nicht mehr bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht; zuletzt erhält man die Flüssigkeit 5—10 Minuten in vollem Sieden. An den unter einen stumpfen Winkel aufgebogenen Hals der Retorte wird eine nach dem Retortenhals zu etwas stumpf gebogene, 3 Fuss lange Glasröhre befestigt, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthält. Mit dieser Röhre ist der Kohlensäureabsorptionsapparat verbunden und dieser besteht in einer zur Hälfte engeren, zur Hälfte weiteren Glasröhre; der engere mit der vorigen Glasröhre verbundene Theil enthält ebenfalls mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke, der $5^1/_2$ Zoll

lange weitere Theil lockere Stücke von mit Kalilauge abgelöschtem Aetzkalk. Die Bimssteinstücke und der Aetzkalk sind durch einen Baumwollenpfropf auseinander gehalten und die beiden Enden der Röhre durch eben solche Pfropfe lose verschlossen. Das Ende dieses Apparats ist durch eine rechtwinklig gebogene Glasröhre mit einer doppelt tubulirten Flasche in Verbindung gesetzt, welche Kalkwasser enthält und mit einem Aspirator verknüpft ist, der nach beendigter Operation Luft durch den Apparat saugt, so bald die in die Retorte eintauchende Glasröhre, welche während des Oxydirens zugeschmolzen war, aufgebrochen wird.

Das Kalkwasser dient nur dazu, um sich zu überzeugen, dass keine Kohlensäure aus dem Absorptionsapparat entweicht, und um ein Mittel für die Beurtheilung der Geschwindigkeit zu besitzen, mit welcher die Luft nach Beendigung der Operation durch den ganzen Apparat gesogen wird.

Als Zeichen für die vollständige Oxydation betrachtet man, dass nach dem ersten Wägen bei wiederholtem Kochen die wieder eingeschaltete Absorptionsröhre keine wesentliche Gewichtszunahme (höchstens 2—3 Milligr.) mehr erfährt.

Da bekanntlich manche organische Substanzen, wie Salicin und Fibrin, durch $\dot{K}\ddot{C}r_2$ und Schwefelsäure nur eine partielle Ueberführung des Kohlenstoffs in Kohlensäure erfahren und nebenbei auch andere kohlenstoffhaltige Produkte liefern, so untersuchte der Verf., ob dies unter allen Umständen oder nur bedingsweise stattfinde. Er fand, dass es dabei lediglich auf die Menge des angewendeteu $\dot{K}\ddot{C}r_2$ ankomme, und dass bei stark überschüssiger Menge des letztern stets eine vollständige Oxydation des Kohlenstoffs eintrete.

Die einzuhaltende Verdünnung der Schwefelsäure hängt von den Eigenschaften, namentlich von der Löslichkeit der zu analysirenden Substanz ab. Zucker, Gummi, organische Säuren u. dgl. erfordern grössere Verdünnung, damit die

Einwirkung nicht stürmisch werde, Holzkohle u. dgl. verlangen concentrirte Säure.

Folgende Beispiele giebt der Verf. für die Zuverlässigkeit der Methode, von denen ein Theil freilich nur in so fern als beweisend betrachtet werden kann, als die Zahlen für dieselbe Substanz bei wiederholter Analyse übereinstimmend waren:

	p. C. Kohlenstoff.	
Steinkohle, bei 120° getrocknet, gab	62,79	
	62,68	
Holzkohle von Tannenholz, ausgeglüht, gab	84,64	
	84,00	
„ im Sauerstoff verbrannt, „	84,19	
Lampenruss, gut ausgeglüht, „	92,487	
	92,19	
Holz von Tannen, bei 100° getrocknet, „	49.873	
	49,43	Die Rechnung verlangt
Stärkemehl, bei 120° getrocknet, „	44,018	44,444
	44,264	
Kandiszucker, bei 100° getrocknet, „	42.099	42,104
	42,081	
Salicin, bei 120° getrocknet, „	54,019	54,545
	54,041	
Milchzucker, bei 100° getrocknet, „	39,413	40,000
Colophonium, fein gerieben, „	72,270	
	72,180	
Copal, fein gerieben, „	74,363	
	74,27	

Auch die Kohlenverbindungen des Eisens liessen sich mittelst dieser Methode analysiren, da der Kohlegehalt nicht in Verbindung mit Wasserstoff entweicht. Man muss aber die Operation in zwei Theile theilen. Zuerst behandelt man die Substanz im Apparat mit einer gehörigen Menge $\dot{K}\dddot{C}r_2$, wobei alles Eisen oxydirt und kein Wasserstoff entwickelt wird, wohl aber ein wenig Kohlensäure. Die meiste Kohle bleibt jedoch als unlösliches Pulver zurück. Von diesem entfernt man die überstehende Flüssigkeit und digerirt dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure und der entsprechenden Menge $\dot{K}\dddot{C}r_2$; dabei oxydirt sich aller Kohlenstoff vollständig. Der Verf. analysirte

graues Gusseisen und erhielt	3,095	p. C.	Kohlenstoff
	3,068	„ „	„
„ „ andere Sorte	2,277	„ „	„
englischer Stahl gab	0,559	„ „	„

Des Schiesspulvers Kohlengehalt bestimmte der Verf. auch nach dieser Methode, indem er zuvor durch Wasser den Salpeter ansgelaugt hatte. Indess bemerkt er selbst, dass die Bestimmung des Kohlengehalts im Schiesspulver meistens von keiner Bedeutung ist, da man immer auch Salpeter und Schwefel ermitteln muss und die Kohle, die nie reiner Kohlenstoff ist, dann aus dem Verlust findet.

VI.

Ueber Patera's Anwendung einiger analytischer Methoden zur Ersetzung von Hüttenprocessen.

Von

Karl Ritter **von Hauer**.

Herr Adolph Patera, k. k. Assistent an der Montanlehranstalt in Pribram, hat bereits vor einigen Jahren seine ersten Versuche über die Ausarbeitung der reichen Joachimsthaler Erze begonnen. Der Zweck dieser Versuche war anfänglich blos die Gewinnung des Silbers, und es wurde von ihm hierzu das Extractionsverfahren in Anwendung gebracht. Später widmete derselbe sein Augenmerk auch der gleichzeitigen Gewinnung des nicht unbeträchtlichen Kobalt- und Nickelgehaltes dieser Erze. Diese Arbeiten, welche ihren ununterbrochenen Fortgang nehmen, sind nunmehr so weit gediehen, dass die erfolgreiche Anwendung des Extractionsverfahrens zur Gewinnung des Silbers im Grossen durch Herrn Patera für die Joachimsthaler Erze in jeder Beziehung festgestellt wurde.

Von nicht minderem Erfolge waren auch die Versuche zur Ausbringung des Kobalts und Nickels begleitet. Es gelang Herrn Patera namentlich durch zweckmässige und sinnreiche Uebertragung analytischer Methoden auf die Darstellung im Grossen, die bisherigen ungenügenden Hüttenprocesse zur Gewinnung dieser drei Metalle aus ihren Erzen, zu vermeiden.

Bekanntlich wies Karsten bei der Amalgamation, wo die Erze mit Chlornatrium geröstet werden, nach, dass sich hierbei Chlorsilber bilde. In der Folge wurde von Gmelin und Rivero der Vorschlag gemacht, zum Ausziehen des Chlorsilbers Ammoniak, statt Quecksilber anzuwenden. Mit Ausnahme von Frankreich jedoch, wo einige Versuche nach diesem Verfahren ausgeführt wurden, erfreute sich die Methode keiner weiteren Anwendung. Im Anfange dieses Jahrhunderts endeckte Wetzlar die Löslichkeit des Chlorsilbers in heisser Kochsalzlösung. Diese Thatsache wurde von Augustin im Mannsfeldischen zur Extraction im Grossen benützt.

Da beim Rösten zur Amalgamation das Chlornatrium erst später zugegeben wird, und es sich darum handelt, zuerst die Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze überzuführen, so vermied Ziervogel gänzlich den Zusatz von Chlornatrium, löste das gebildete schwefelsaure Silberoxyd in Wasser und fällte endlich daraus das Silber durch Kupfer.

Alle diese bis jetzt bekannten Methoden der Extraction waren jedoch für die reichen Joachimsthaler Erze, welche im Durchschnitt 5 Mark Silber und 5—10 p. C. Nickel und Kobalt enthalten. nicht anwendbar.

Das Augustinische Verfahren erschien nicht geeignet, weil beim Rösten mit Chlornatrium ein zu bedeutender Verlust an Silber sich ergab. Die Methode Ziervogel aber konnte nicht angewendet werden, weil die Erze eine beträchtliche Menge von Arsen enthalten; es bildeten sich nämlich beim Rösten arsensaures Silberoxyd, welches von der Chlornatriumlösung nicht aufgenommen wird. Die von Gmelin und Rivero vorgeschlagene Methode ist endlich

eine in ihrer Ausführbarkeit noch nicht festgestellte, und es konnte daher auf dieselbe nicht weiter reflectirt werden,

Herr Patera versuchte zuerst das Rothgültigerz, welches den Hauptreichthum der Joachimsthaler Vorkommen bildet, auf nassem Wege mit Schwefelnatrium zu behandeln. Es sollte hierdurch Schwefelarsen aufgelöst und das Silber als fein vertheiltes Schwefelmetall ausgeschieden werden, welches letztere durch eine Auflösung von Kupferchlorid in Chlorsilber verwandelt wurde; zur Extraction des Chlorsilbers diente endlich unterschwefligsaures Natron oder Chlornatrium.

So schön dieser Versuch aber in theoretischer Beziehung war, so ergab sich dennoch bei der Durchführung des Verfahrens in grösserem Massstabe, dass dasselbe zu umständlich sei. Auch konnten Kobalt und Nickel auf diese Art nicht gemeinschaftlich mit Silber gewonnenwerden.

Herr Patera führte demnach eine Versuchsreihe durch, wobei sämmtliche drei Metalle durch einen Process dargestellt werden konnten.

Die Resultate dieser Versuche, deren Erfolg ein glänzender war, setzten Herrn Patera in den Stand, dem hohen k. k. Finanzministerium einen umfassenden Antrag für die Ausbeutung im Grossen mit einer bedeutenden Kostenersparung gegenüber der currenten Manipulation zu unterlegen.

Im Folgenden ist eine gedrängte Uebersicht des von Herrn Patera seiner Vollendung zugeführten Verfahrens der Zugutebringung zusammengestellt.

Die gesammte Aufarbeitung der Joachimsthaler Erze zerfällt in folgende Operationen:

I. Rösten.
II. Auflösen.
III. Silberfällen.
IV. Silberreduciren.
V. Silber-Einschmelzen.
VI. Trennung des Nickels und Kobalts vom Arsen und Eisen.
VII. Trennung des Nickels vom Kobalt.
VIII. Fällen des Nickels.
IX. Reduciren des Nickels.

I. Rösten.

Das von der Grube in erbsengrossen Stücken gelieferte Erz wurde in Parthieen von einem halben Centner in einem kleinen Flammofen nach dem Verfahren von Regnault und Cumenge unter Darüberleiten von Wasserdämpfen geröstet. Der Röstofen war ein gewöhnlicher ungarischer Flammofen mit Vorwärmheerd und Flugstaubkammern. Der Dampf wurde aus drei Düsen auf das glühende Erz strömen gelassen. Die zum Rösten erzeugte Hitze war eine sehr mässige, und das Erz wurde nur selten umgekraehlt. In 5 bis 6 Stunden dampfte es nicht mehr. Jede so behandelte Parthie war dennoch gut geröstet. Nickel und Kobalt waren im gerösteten Erze als gelbe, wasserfreie, arsensaure Salze vorhanden; das Silber in metallischem Zustande. Flugstaub fiel nur wenig ab und derselbe war auch im Verhältnisse zu dem reichen Erze nicht beträchtlich silberhaltig. Er bestand aus mitgerissenen Erztheilchen, metallischem Arsen und Asche vom Röstholze.

Ein Verlust an Silber fand nach dem angeführten Verfahren des Röstens nicht statt, weil die chemische Veränderung des Erzes bei ziemlich niedriger Temperatur vor sich ging, und weil die flüchtigen Röstprodukte grösstentheils mit den Wasserdämpfen condensirt wurden.

Die von der Grube, wie schon erwähnt, in erbsengrossen Stücken gequetscht übernommenen Erze wurden ohne weitere Zerkleinerung geröstet; dieselben waren zwar vollkommen durchgeröstet, weil sich aber beim nachherigen Auflösen einige Schwierigkeiten ergaben und auch die Rückstände noch verhältnissmässig reich blieben, so liess Herr Patera, um bei weiterem Zerkleinern keinen Metallverlust zu haben, dieselben nach dem Rösten nass mahlen. Es ging dies sehr leicht von statten, da das Erz durch das Rösten mürbe geworden war. Endlich wurde auch diese zweite Methode des Verkleinerns entbehrlich, da die Erze durch die Quetsche hinlänglich feingebracht werden konnten.

II. Auflösen.

Das Auflösen geschah in hölzernen Gefässen. Das geröstete Erz wurde in Parthieen von $37^1/_2$ Pfund, entsprechend einem halben Centner ungeröstetem Erze, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure bis gegen 40° C. erwärmt. Letzteres geschah durch Einleiten von Wasserdämpfen. Nach fünfstündiger Einwirkung wurde der Erzrückstand ausgewaschen. Diese vorläufige Behandlung mit Schwefelsäure hatte zum Zwecke, den grössten Theil des Kobalt und Nickels aufzulösen. Silber hingegen konnte von der in verdünntem Zustande angewandten Schwefelsäure nicht angegriffen werden; dasselbe wurde aber hierdurch blossgelegt und so der nachherigen Einwirkung der Salpetersäure leichter zugänglich gemacht. Nach Entfernung der schwefelsauren Nickel- und Kobaltlösung wurde verdünnte Salpetersäure auf das Erz gegeben und wieder mit Wasserdampf bis circa 40° C. erwärmt. Das Silber wurde hierdurch energisch angegriffen unter Entwicklung starkrother Dämpfe.

Nach 4 bis 5 Stunden hörte die Entwicklung der rothen Dämpfe auf, obwohl die Lösung noch stark sauer war, ein Beweis, dass bei dieser Temperatur sich vom Silber nichts mehr löste. Es wurde hierauf mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit weder Silber noch Nickel enthielt. Hatte die Einwirkung der Salpetersäure bei der Temperatur von 40° aufgehört und man erhitzte die Auflösung sammt dem Erzrückstande in einer Porzellanschale ohne weiteren Säurezusatz bis zum Kochen, so entwickelten sich wieder rothe Dämpfe; es wurde sonach wieder Nickel und Silber aufgelöst, und es sank der Halt der Rückstände bis auf 4 Loth per Centner, während er bei einer nur bis 40° erhitzten Auflösung 2 Mark 14 Loth per Centner (15 p. C. von dem in Arbeit genommenen Silber) in den Rückständen betrug. Durch solche wiederholte Versuche wurde festgestellt, dass bei erhöhter Temperatur, ohne neuen Säure-Zusatz, ärmere Rückstände erhalten werden. Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass

durch Anwendung höherer Temperatur ausserdem, in kürzerer Zeit und mit weniger Säure, dasselbe Resultat erzielt werden könne.

Beim Auflösen des Silbers in hölzernen Gefässen wird ein Theil der Silberlösung von diesem aufgesaugt. Herr Patera untersuchte einen schadhaft gewordenen Bottich, welcher aus 14 Dauben bestand. Von diesen wurden 2 Stück zu Asche verbrannt, und es gab sich in letzterer ein Gehalt von $^1/_2$ Loth Silber, daher in dem ganzen Gefässe mit sammt dem Boden gewiss gegen 4 Loth Silber enthalten sind. Dieses Silber kann aber leicht ohne Verlust wieder gewonnen werden, wenn man die schadhaften Holzgeräthe verbrennt und die erhaltene Asche mit Wasser auslaugt, wodurch ein sehr silberreiches Produkt zurück bleibt, welches wieder der Manipulation zugetheilt wird.

III. Silberfällen.

Die beim Auflösen mit Salpetersäure erhaltene Lauge enthält Silber, Nickel, Kobalt, etwas Eisen und Arsensäure. Das Silber wurde daraus durch Chlornatrium als Chlorsilber präcipitirt. Der entstandene Niederschlag setzt sich sehr schnell zu Boden, wenn man die Flüssigkeit in Bewegung bringt. Es wurde dieses durch eine mit Löchern versehene hölzerne Scheibe bewerkstelligt, welche an einem Stiel befestigt war, und welche einige Mal in die Flüssigkeit gestossen wird. Das Chlorsilber wurde von der Nickellösung durch Abziehen der letzteren mittelst gläserner Heber getrennt und kam zum Reduciren.

Die so getrennte Nickellösung erscheint noch trübe von fein zertheiltem Chlorsilber und zartem aufgeschlemmten Erzpulver.

Man lässt sie stehen, wo sich in beiläufig 12 Stunden das wenige, mit etwas Erzpulver verunreinigte Chlorsilber absetzt.

Das hier erhaltene Chlorsilber kommt ebenfalls zum Reductionsprocess. Die aber nun vollkommen silberfreie Kobaltnickellösung wurde zur Gewinnung dieser Metalle benutzt.

IV. Silberreduction.

Das mit Chlornatrium gefällte, gut ausgewaschene Chlorsilber wird in einem Bottich mit Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure sauer gemacht ist, übergossen und durch hineingelegtes Brucheisen reducirt. Das reducirte Silber wurde ausgewaschen, in leinenen Spitzbeuteln abfiltrirt, ausgepresst und getrocknet.

Das Auswaschen muss hinreichend fortgesetzt werden, widrigenfalls man beim nachherigen Einschmelzen, Speise (Arsen, Nickel, Kobalt) oder Lech (Schwefeleisen) bekommt, je nachdem die arsensaure Nickellösung oder das schwefelsaure Eisenoxydul nicht vollkommen entfernt sind. Diese Salze werden, wenn sie vorhanden sind, beim Einschmelzen durch die Kohle reducirt und bilden lästige silberhaltige Nebenprodukte.

V. Silber-Einschmelzen.

Das durch Eisen reducirte Silber wurde im Graphittiegel eingeschmolzen und in Barren gegossen.

Da das gefällte Silber einige Procente Erzrückstand enthielt, so musste eine entsprechende Menge Fluss zugegeben werden, um denselben zu verschlacken. Diese Beimengung des Rückstandes kann jedoch beim currenten Betriebe durch längeres Absetzenlassen vermieden werden.

VI. Trennung des Nickels und Kobalts vom Arsen.

Die durch Chlornatrium vom Silber befreite Nickel-Kobalt-Lauge wurde, nachdem das Chlorsilber vollkommen davon getrennt war, zur Darstellung des Nickels und Kobalts benutzt.

Die Lauge enthielt, nebst den genannten Metallen, noch Arsensäure. Herr Patera wählte zur Trennung der letzteren vom Nickel und Kobalt die Methode, welche auch in Birmingham in Anwendung sein soll. Man setzt nämlich zu der Lösung eine Auflösung von Eisenchlorid, welches aus calcinirtem Eisenvitriol und Salzsäure dargestellt wird. Das Eisensalz bildet, wenn es in hinreichender Menge

zugesetzt wird, basisch arsensaures Eisenoxyd. Neutralisirt man nun die Auflösung mit fein gepulvertem kohlensaurem Kalk, so fällt das basisch arsensaure Eisenoxyd mit dem etwa überschüssig zugesetzten Eisenchlorid heraus und die Lösung enthält nun weder Arsen noch Eisen. Enthält der zum Fällen benutzte gepulverte Kalkstein aber Eisenoxydul, so fällt dasselbe aus der neutralen Lösung nur langsam heraus.

Man beschleunigt jedoch die Fällung desselben durch Kochen. Aus diesem Grunde und um die Lauge auf ein geringeres Volumen zu bringen, wurde sie in Bleipfannen eingedampft.

VII. Trennung des Kobalts vom Nickel.

Die arsen- und eisenfreie, abgedampfte, vollkommen neutrale Nickel- und Kobaltlauge wurde nun mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk (Chlorkalk) versetzt, wodurch das in der Lösung enthaltene Kobaltoxydul in Kobaltoxyd verwandelt wird, welches in der neutralen Lösung nicht auflöslich ist und als schwarzer Niederschlag zu Boden fällt. Die Chlorkalklösung muss mit einiger Vorsicht zugesetzt werden, da durch einen Ueberschuss, nebst dem Kobalt, auch das Nickel (ebenfalls schwarz) gefällt wird.

Man lässt dann das Gefällte absetzen, trennt die über dem Niederschlage stehende Nickellösung durch einen gläsernen Heber von dem Niederschlage, und bringt letzteren in einen Spitzbeutel. Das erhaltene Kobaltoxyd wird in den meisten Fällen so rein sein, dass es unmittelbar in den Handel kommen kann. Sollte jedoch ein Raffiniren nöthig sein, so macht dieses keine Schwierigkeit, da man es nicht mehr mit einem Rohprodukt, sondern schon mit einer sehr wenig verunreinigten Substanz zu thun hat. In Folge vielfacher Versuche ergab sich als am zweckmässigsten, das Kobalt durch Chlorkalk nicht vollständig zu fällen und lieber eine geringe Menge beim Nickel zu lassen. Denn einige Procent Kobalt thun der Güte des Nickels keinen Eintrag, während umgekehrt geringe Mengen von Nickeloxyd das Kobaltoxyd bedeutend verschlechtern.

VIII. Nickelfällen.

Die neutrale Nickellauge wurde in grossen hölzernen Gefässen mit einer Auflösung von frisch gebranntem Kalk in Wasser versetzt, Hierdurch wird Nickel als Oxydulhydrat gefällt, welches in leinenen Spitzbeuteln abfiltrirt, hierauf ausgepresst und getrocknet wurde.

IX. Reduction des Nickeloxyds.

Das getrocknete Nickeloxydulhydrat wurde geglüht und fein gemahlen. Das gepulverte Oxydul wurde mit 5 p. C. ordinärem Kornmehl und etwas Runkelrübensyrup und Wasser zu einem möglichst steifen Teig gemacht. Dieser wird in einem Rahmen fest eingestampft und dann in Würfel geschnitten. Die Würfel werden schnell getrocknet, damit sie durch Gähren des Mehles nicht die Form verlieren, dürfen jedoch nicht verkohlen, da sie sonst brüchig werden.

Die getrockneten Würfel wurden in Kohlenpulver verpackt und in einem Tiegel einer heftigen Weissgluht ausgesetzt. Das Nickel wird hierdurch reducirt und die poröse Masse schweisst zusammen und behält, wenn das Nickel rein war, die Würfelform bei. Sollte aber das Nickel noch unrein sein, so genügt es, früher das Oxydulhydrat mit 10—15 p. C. Soda zu rösten, wodurch die letzten Antheile Arsen und Schwefel entfernt werden. Die erhaltenen Würfel sind rauh; sie wurden daher in ein um seine Achse bewegliches Fass gegeben, mit Wasser abgerollt und so polirt.

Die Erze, welche von Herrn Patera nach der hier angeführten Methode verarbeitet wurden, hatten einen Durchschnittshalt von 7 Mark Silber und 25 p. C. Kobalt und Nickel, und es wurden im Ganzen 41 Centner Erz auf diese Art zersetzt. Den wirklichen Abgang an Silber in dieser Manipulation berechnete Herr Patera mit $^{155}/_{1000}$, jenen des Kobalt und Nickels aber, wie wohl derselbe vorläufig ziffernmässig noch nicht nachweisbar ist, als ebenfalls sehr unbedeutend. Was die ökonomische Seite der Manipulation anbelangt, so stellte sich im Vergleiche mit

den früheren Verfahren eine sehr günstige Bilance heraus. Da die in Rede stehende Manipulation speciell den Zweck verfolgte, die reichen Joachimsthaler Erze mit Vortheil aufzuarbeiten, so glaubt Herr Patera nach dem jetzigen Standpunkte seiner Versuche, dieselbe nur für reichere Erze als besonders zweckmässig und vortheilhaft anführen zu sollen. Spätere Versuche werden lehren, unter welchen Modificationen dieselben auch für ärmere Erze ihre geeignete Anwendbarkeit finden könne.

Was die Reinheit der von Herrn Patera dargestellten Metalle betrifft, so ist bezüglich des Silbers zu erwähnen, dass dasselbe fast chemisch rein ist. Es ergiebt sich dies schon als eine nothwendige Bedingung der Darstellungsart. Ein gleiches gilt von dem Kobaltoxyd, wie im obigen bereits angeführt wurde.

Was die äussere Form des Nickelmetalles anbelangt, so bleibt das Joachimsthaler Produkt nicht hinter dem sächsischen zurück. Bezüglich der innern Reinheit füge ich hier eine Analyse bei, welche ich im Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt ausgeführt habe. Das Eisen wurde von Nickel und Kobalt durch Ammoniak getrennt, die letzteren beiden Metalle in der salzsauren Lösung, welche freie Säure enthielt, durch Einleiten von Chlor und Fällen des gebildeten Kobaltoxydes mit kohlensaurem Baryt.

Es wurden in hundert Theilen gefunden:

Nickel	86,40
Kobalt	12,00
Kupfer	Spur
Eisen	0,22
Schwefel	0,10
Kieselerde	1,40
	100,12

Nach einer Analyse, welche Wysoky zu Joachimsthal ausführte, enthält es 98,44 p. C. Kobalt und Nickel, Spuren von Kupfer und Schwefel, 0,56 p. C. Eisen und 1,0 p. C. Kieselerde.

Im Folgenden sind zum Vergleiche einige Analysen von Nickelsorten angeführt, aus welchen hervorgeht, dass das von Herrn Patera dargestellte Nickel den im Handel

vorkommenden besten Sorten nicht nur gleichsteht, sondern sie auch häufig noch an Reinheit übertrifft.

I. Von Henkel in Kassel aus Speise nach Schnabel.
II. und III. Deutsches Nickel nach Laurent.
IV. Englisches Nickel nach Lassaigne.
V. Dillenburger Nickel nach Heusler.
VI. und VII. dto. nach Nolke und Loutzos.
VIII. Sogenanntes Gersdorff'sches Nickel nach Pohl.

Nr.	Nickel	Kobalt	Kupfer	Eisen	Arsen	Antimon	Schwefel	Kohle	Rückstand.	Kieselerde
I.	89,35	—	7,96	2,69	—	—	—	—	—	—
II.	56,25	—	27,50	12,55	—	—	—	—	3,70	—
III.	54,90	—	30,10	11,30	—	—	—	—	4,0	—
IV.	73,30	22,10	Spur	1,60	—	—	—	—	3,0	—
V.	97,29	1,25	0,32	0,89	—	—	—	—	—	—
VI.	83,15	6,77	2,25	2,90	4,93	—	—	—	—	—
VII.	75,00	12,50	1,31	6,58	3,42	—	—	—	—	—
VIII.	68,219	0,250	0,173	21,211	7,976	Spur	Spur	Spur	—	1,291

Die gediegene Arbeit Herrn Patera's, welche hier nur in allgemeinen Umrissen angedeutet wurde, gewinnt um so mehr an Bedeutung durch den Umstand, dass eine Vermehrung der Produktion im Berg- und Hüttenmännischen Betriebe eine wahre Lebensfrage für das böhmische Erzgebirge bildet.

Es ist zum zweiten Male, dass es Herrn Patera gelang, durch Uebertragung der Lehren der Wissenschaft auf die praktische Hüttenmanipulation einen wesentlichen Fortschritt der letzteren anzubahnen. Seine neuerlichen Arbeiten reihen sich würdig an die erst jüngst durch ihn ins Leben gerufene Fabrikation von Urangelb, welche ihre gerechte Anerkennung durch Ertheilung einer Medaille an der Münchner Industrie-Ausstellung fand. Um schliesslich auch dem historischen Theile aller dieser und so vieler andern Arbeiten gerecht zu werden, genügt es, auf jene hohe Schule zu deuten, welcher auch Patera angehörte, und deren grosser Lehrer der hochverehrte Herr Sectionsrath Haidinger war; es genügt, um die Anregung zum Betreten einer Bahn zu erkennen, welche schon so viele reiche Früchte brachte.

VII.
Ueber die Entglasung des Glases.

Von

J. Pelouze.

(Compt. rend. t. XL (No. 26) 1855 pag. 1321).

Das Glas verliert bekanntlich seine Durchsichtigkeit, wenn man dasselbe nach dem Schmelzen sehr langsam erkalten lässt oder wenn man es lange Zeit im weichen Zustand erhält. Es wandelt sich dabei in eine fast undurchsichtige, unter dem Namen Réaumur'sches Porzellan bekannte Masse um.

Die Kenntniss der Entglasung des Glases ist jedenfalls eine sehr alte, denn es ist fast unmöglich, in Häfen, welche aus alten ausser Gebrauch gesetzten Oefen kommen, nicht solch trübe gewordenes Glas zu finden. Da die Erkaltung so grosser Massen von Ziegelmauer nothwendig langsam vor sich geht, so müssen sich die in den Häfen zurückgebliebenen Theile des Glases unter den zur Entglasung günstigsten Umständen befinden.

Lässt man in einem Hafen geschmolzenes Glas im Glasofen selbst sehr langsam erkalten, so überzieht sich die Oberfläche des Glases mit einer mehr oder weniger dicken und undurchsichtigen Kruste. Im innern der Masse bemerkt man bisweilen Gruppen von nadelförmigen Krystallen, welche, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehend, kugelige Massen bilden, welche in einem durchsichtigen Glase schwimmen.

Réaumur, welcher sich wiederholt mit der Entglasung beschäftigt hat, suchte vorzüglich ein Mittel aufzufinden, um die Entglasung recht vollständig zu bewirken. Er giebt zu dem Zwecke folgende Verfahrungsweise an:

Man bringt die umzuwandelnden Glasgefässe in sehr grosse Häfen und füllt sowohl die Gefässe, als die zwischen denselben entstehenden Zwischenräume mit einer pulverförmigen Mischung aus feinem weissen Sand und

Gyps. Dabei hat man Sorge zu tragen, dass dies Pulver alle Theile der Glasgefässe gleichmässig berührt, und dass dadurch sowohl jede Berührung der Gefässe unter einander, als mit den Tiegelwänden vermieden wird.

Nach dem gehörigen Eindrücken des Pulvers schliesst man den Tiegel durch Verkitten und bringt ihn an eine heisse Stelle des Ofens. Oeffnet man dann später den Tiegel (Réaumur giebt nicht die Zeit an), so findet man die Glasgegenstände als eine schöne, weisse, porzellanartige Masse umgewandelt.

Wie man sieht, ist dies Verfahren von Réaumur nicht so einfach, als das im Vorhergehenden angegebene. Er hielt es für nothwendig, ganz besondere Vorkehrungen und Vorsichtsmassregeln zu treffen, um die Gestalt der zu entglasenden Gegenstände zu erhalten.

Réaumur hielt den gebrannten Gyps für die zur Umwandlung des Glases geeignetste Substanz und schrieb dem Sande dieselben Eigenschaften wie diesem zu. Er giebt an, dass ein Gemisch aus sehr weissem Sand und aus Gyps der Anwendung jedes einzelnen vorzuziehen ist.

Er glaubte, dass die Künste bald mit Vortheil von diesem neuen Porzellan würden Anwendung machen können.

Seine ersten Arbeiten über diesen Gegenstand datiren von 1727, während die letzten aus dem Jahre 1739 stammen. Seit dieser Zeit wurde zu wiederholten Malen der Versuch gemacht, das Réaumur'sche Porzellan in die Industrie einzuführen. Man machte davon Flaschen, Fussbodenplatten; Mörser, Vasen der verschiedensten Formen, Schalen und Röhren zu gewissen chemischen Zwecken. Hauptsächlich hat sich auch d'Arcet viel mit dem neuen Porzellan beschäftigt.

Die Versuche damit haben aber bis jetzt die Hoffnungen Réaumur's nicht realisirt.

Die industrielle Fabrikation von geformten Gegenständen aus solchem Material wird namentlich durch zwei Umstände sehr erschwert. Erstlich müssen die Objecte einer fortgesetzten Erweichung unterworfen werden, was die Erhaltung ihrer ursprünglichen Form schwierig macht, dann aber ist auch die lange Dauer der Operation und

der dadurch verursachte Aufwand an Brennmaterial und Arbeitskraft zu berücksichtigen.

Dessen ungeachtet könnte Réaumur's Porzellan wohl Nutzanwendung finden. Es würde z. B. möglich sein, Platten daraus darzustellen, dem Porzellan ähnlich, welche dieses mit Vortheil in manchen Fällen zu ersetzen im Stande wären. Solche Platten, wenn gleich sehr hart, können doch wie Spiegelglas geschliffen werden.

Die chemischen Erscheinungen bei der Entglasung scheinen nicht zum Gegenstand einer gründlichen Untersuchung gemacht worden zu sein. Dumas machte jedoch im Laufe des Jahres 1830 eine vergleichende Analyse eines krystallisirten und eines amorphen durchsichtigen Glases. Beide waren aus demselben Glashafen genommen. Er betrachtete das erste als eine bestimmte Verbindung, die reicher an Kieselsäure und ärmer an Alkali, folglich schwieriger schmelzbar als die zweite Sorte des Glases war. Dies Resultat stimmt überein mit den von Berthollet in seiner *statique chimique* aufgestellten Ansichten über die von Keir an dem Glase beobachteten Krystalle. Dumas betrachtete die Entglasung wie eine Krystallisation des weichen Glases, welche durch die Bildung bestimmter Verbindungen bedingt sei, welche unschmelzbar bei der Temperatur im Augenblick der Entglasung sind. Er hält diese relative Unschmelzbarkeit für das Resultat einer Verdampfung der alkalischen Basis oder für eine einfache Theilung der Elemente des Glases in der Weise, dass die Alkalien in dem nicht trübe gewordenen Theil des Glases vorherrschen.

Indessen haben einige Chemiker, Berzelius an der Spitze, eine hiervon abweichende Ansicht ausgesprochen, nach welcher das Réaumur'sche Porzellan eine glasartige, krystallisirte Masse ist.

Die anzugebenden Thatsachen bekräftigen diese letzte Ansicht und scheinen zu beweisen, dass das von Dumas untersuchte krystallisirte Glas unter ganz ausnahmsweisen Umständen entstanden sein muss.

Das sich entglasende Glas erleidet keine Veränderung hinsichtlich der Natur oder der Quantität seiner ursprünglichen Bestandtheile. Die zu Kugeln zusammengehäuften

Krystalle, welche durch eine Masse von durchsichtigem Glas von einander getrennt sind, sind in ihrer Zusammensetzung nicht von letzterem verschieden. Es ist dies das Resultat vieler Analysen, welche ich seit einigen Jahren mit krystallisirtem und durchsichtigem Glas gemacht habe.

Es ist überflüssig, zu bemerken, dass die Zusammensetzung des Glases fortwährend wechselt, nicht nur in den verschiedenen Fabriken, sondern auch in derselben Fabrik, so dass vergleichende Analysen nur dann Bedeutung haben, wenn sie sich auf Glas von derselben Schmelzung beziehen.

Die chemische Analyse wird in diesem Falle durch eine nicht minder sichere physikalische Beobachtung unterstützt. Eine vor sich gehende Veränderung in der Zusammensetzung einer langsam erkalteten Glasmasse würde sich jedenfalls zu erkennen geben durch Blasen, Streifen oder ein anderes Zeichen irgendwelcher Heterogenität, während die nicht modificirten Parthieen vollkommenen Glanz, Durchsichtigkeit und hauptsächlich vollständige Homogenität zeigen.

Von allen Versuchen nun, um zu beweisen, dass die Entglasung auf einer einfachen physikalischen Veränderung beruht, ist folgender der einfachste und zugleich entscheidenste.

Man erhitze gewogene Glasplatten auf der Sohle eines Glasofens so lange, bis sie vollständig entglast sind, was gewöhnlich nach 24 bis höchstens 48 Stunden geschehen ist. Es findet sich, dass ihr Gewicht dasselbe geblieben, und hat man weisses Glas von guter Qualität angewendet, so ist durchaus nichts Anderes zu bemerken, als die in der entglasten Masse entstandenen Krystalle.

Diese Krystalle geben, wenn sie geschmolzen werden, ein durchsichtiges Glas von derselben Zusammensetzung, wie das, woraus sie entstanden. Wird das geschmolzene Glas durch Giessen und Walzen wieder in Platten verwandelt und abermals einer fortgesetzten Erweichung unterworfen, so erleidet es eine zweite Entglasung. Diese Schmelzung und Krystallisation konnte ein drittes Mal wiederholt werden, ohne dass das opake oder das durch-

sichtige Glas eine Veränderung in seiner Zusammensetzung erlitten hätte. Auch konnte nach der zweiten und dritten Entglasung keine Veränderung im Gewichte der Glastafeln wahrgenommen werden. Ich hatte Gelegenheit, bei öfteren Wiederholungen dieser Versuche in der Glasmanufactur von Saint-Gobain stets die gleichen Resultate zu erhalten.

Die leichteste nnd einfachste Art, entglastes Glas darzustellen, besteht darin, dass man eine Fensterglasscheibe oder besser ein Stück Spiegelglas einer fortgesetzten Erweichung aussetzt. Die Operation ist durchschnittlich in 24—48 Stunden vollendet, ihre Dauer hängt von der Beschaffenheit des Glases und der angewendeten Temperatur ab. Die Platte gleicht dann dem Porzellan, ist aber durch ihren Bruch leicht von demselben zu unterscheiden. Man bemerkt undurchsichtige, in parallelen Reihen liegende Krystallnadeln, welche senkrecht zur Oberfläche des Glases stehen. Wenn man die Platte vor ihrer vollständigen Entglasung abkühlt, so beobachtet man regelmässig, dass die Krystallisation an der Oberfläche beginnt und langsam bis ins Centrum fortschreitet, so dass man im Innern der Platten noch eine Schicht durchsichtiges Glas findet.

Eine gewöhnlich sehr deutlich wahrnehmbare Linie bezeichnet den Punkt, wo die Krystalle in den selbst vollkommen entglasten Probestücken zusammentreffen. Längs dieser Linie bemerkt man bisweilen krystallinische Kerne.

In einigen seltenen Fällen verschwindet die fasrige Structur und das entglaste Stück zeigt eine dem Zucker ähnliche Bruchfläche und hat das Aussehen eines schönen weissen Marmors. Bisweilen verschwinden die Krystalle und sind durch eine emaillartige Substanz ersetzt.

Das entglaste Fenster- und besonders das Bouteillenglas zeigte einigemal in grossen Massen in den Häfen gelbgrüne Nadeln, die bald klein und kurz, oft auch über ein Centimeter lang waren, fest unter sich adhärirten und nach allen Richtungen verwebt waren. Die zwischen den Nadeln befindlichen leeren Räume erinnerten an die Krystallisation des Schwefels.

Das entglaste Glas ist ein wenig dichter, als das durchsichtige, es ist von bedeutender Härte, denn es ritzt gewöhnliches Glas leicht und giebt am Stahl Funken. Es ist viel weniger zerbrechlich, als dieses, und ist ein schlechter Wärmeleiter, leitet aber die Elektricität sehr gut. Es besitzt diese Eigenschaft fast in demselben Grade wie Marmor und viel hervortretender, als gewöhnliches Glas und als Porzellan. Das entglaste Glas kann desshalb nicht als Isolator angewendet werden.

Man glaubte, das entglaste Glas sei fast unschmelzbar geworden, und dass daraus geformte Röhren sich bei hohen Temperaturen ähnlich wie Porzellanröhren verhielten. Ich weiss nicht, was zu dieser Irrung Veranlassung gegeben hat. Das krystallisirte Glas schmilzt fast eben so leicht wie das gewöhnliche, aus dem es entstanden ist. Auch behaupten die Glasfabrikanten in dieser Hinsicht keine Verschiedenheit, obwohl es scheint, als wäre das entglaste Glas schwerer schmelzbar als gewöhnliches.

Alles Spiegel-, Tafel- und Bouteillenglas, welches im Handel vorkommt, kann entglast werden. Selbst Krystallglas kann, obwohl Réaumur das Gegentheil behauptet, ohne dass sich das darin enthaltene Blei trennt, entglast werden. Es hat das Ansehen von Porzellan, ebenen Bruch, ist homogen und lässt keine fasrige Textur erkennen. Ich habe schon erwähnt, dass sich letzteres auch einigemal bei gewöhnlichen Gläsern zeigte, die Natron oder Kalk zur Base hatten.

Kaliglas, wie das böhmische, ist viel schwieriger als Natronglas zu entglasen. Die borkieselsaure Verbindung von Kali und Kalk konnte 96 Stunden der höchsten Hitze ausgesetzt werden, ohne entglast zu werden, obwohl während dieser Zeit das Glas durch die hohe Temperatur erweicht war.

Unter denselben Umständen geben Gläser aus Kieselsäure, Borsäure, Kali und Zink einige Zeichen der Entglasung.*)

*) Diese zwei, durch ihre Schönheit und ihren Glanz auffallenden Gläser erhielt ich von Clémandot, welcher sie selbst darstellte.

Unter allen Silicaten entglast sich das Trisilicat des Natrons, $NaO,3\ddot{S}i$ am leichtesten.

Ich sah bisweilen zufällig kleine Häfen mit einer verworrenen Krystallisation dieses Glases vollständig angefüllt. Wenn man eine durchsichtige Masse dieses Trisilicats noch einmal glüht, so nimmt es schon vor der zur Entglasung nöthigen Temperatur ein ganz opalähnliches Aussehen an. Ich besitze Probestücke, welche im reflectirten Lichte wie Opal aussehen, im durchfallenden aber vollkommen durchsichtig sind.

Die Entglasung scheint viel leichter vor sich zu gehen, wenn man den Gläsern im teigartigen Zustand unschmelzbare oder schwer schmelzbare Substanzen zusetzt, wie z. B. Asche, Sand und auffallender Weise sogar feingepulvertes Glas oder eine Mischung der Substanzen, aus welchen das Glas gemacht wird.

Folgender Versuch, mit mehr als 100 Kilogrm. Glas angestellt, zeigt die Richtigkeit dieser Behauptung.

Man liess in einem Schmelzofen zwei zur Hälfte mit geschmolzenem Glas gefüllte Gefässe stehen und hörte auf zu heizen. Als die Glasmasse teigig geworden war, fügte ich dem einen der zwei Häfen eine sehr kleine Menge verglasbarer Substanzen zu. Darauf liess man den Ofen langsam erkalten und untersuchte den Inhalt beider Gefässe. Derjenige, zu dem nichts zugesetzt worden war, enthielt ein durchsichtiges Glas, das kaum einen Anfang zur Entglasung erlitten hatte, während der Inhalt des andern Hafens aus einem fast vollständig undurchsichtigen Glase bestand und voll krystallinischer Kerne war.

Ein oder zwei Hunderttheile Sand genügen, um diese Veränderung in einer Glasmasse hervorzurufen, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht zu hoch ist, was man leicht an der geringen Flüssigkeit der Masse erkennt.

Quarz, den zur Entglasung geeigneten Umständen ausgesetzt, bleibt durchsichtig. Es scheint, dass die Entglasung eine zur Erweichung der Substanz hinreichende Temperatur erfordert. Diese kann aber bei Quarz nicht erreicht werden.

Aussser verschiedenen Glässern habe ich auch gende gefärbte Gläser entglast:

blaues	mit	Kobalt	gefärbtes	Glas
grünes	„	Chrom	„	„
blaues	„	Kupfer	„	„
gelbes	„	Kohle	„	„
schwarzes	„	Eisen	„	„

Diese verschiedenen Gläser scheinen sich nicht a als weisse Gläser zu verhalten.

Nach meinen Beobachtungen möchte ich glauben, zahlreiche natürliche Silicate ähnliche, wie die von m schriebenen Erscheinungen darbieten.

Dumas fügt dem Folgendes bei:

Er habe sich vor 25 Jahren mit dem Phänome Entglasung beschäftigt und seit dieser Zeit sei dieselb Gegenstand von Untersuchungen gewesen, welche Leb im Jahr 1845 mitgetheilt habe.

Seine und Leblanc's Analysen der zu den Versu angewendeten Stücke haben dargethan, dass die in selben entstandenen Krystalle eine wesentlich verschi Zusammensetzung haben, von derjenigen, welche di sprüngliche Glasmasse besitzt.

Pelouze sehe diese Resultate für zufällige a glaube, beide Gläser haben die gleiche Zusammenset

Die Versuche Pelouze's zeigen zwar klar, dass durchsichtiges Glas ohne Gewichtsab- oder zunahn Krystalle verwandeln kann, während man darüber, o das entglaste Glas bildenden Krystalle alle identisch Zweifel erheben könne.

Man begreift, sagt er, dass homogene Körper Zucker, Schwefel oder arsenige Säure vom glasigen in krystallisirten Zustand allerdings ohne Veränderung in chemischen Zusammensetzungen übergehen können, möge einer einfachen Modification in der Wärmecap

Dasselbe kann bei einer Glasmasse eintreten, Zusammensetzung bestimmt und identisch ist mit de ihr entstandenen Krystallen.

Die im Handel vorkommenden Gläser sind aber unbestimmte Gemenge von bestimmten Silicaten. Wenn sie krystallisiren, so können sich die weniger schmelzbaren Silicate von ersteren trennen, wie dies sich bei Metallegirungen zeigt. Es ist dies also eine wahrhaft umgekehrte Saigerung, welche in diesen zwei Fällen eintritt. Wenn die Umstände günstig sind, kann die Krystallisation sich durch die ganze Masse erstrecken, die einem Granit vergleichbar ist.

Es versteht sich von selbst, dass die zuerst gebildeten Krystalle als feste Körper die Absetzung von andern Krystallen veranlassen können, die aus Verbindungen bestehen, welche ohne Entstehung dieses Krystallisationskerns nicht krystallisirt wären.

Wie in den scheinbar homogenen Gläsern des Handels dennoch verschiedene und deutlich zu unterscheidende Silicate vorhanden, welche alle durch einander geschmolzen sind, so, glaubt der Verf., existiren auch in fasrigen, entglasten Gläsern an einander haftende Nadeln von bestimmten, krystallisirten und völlig verschiedenen Silicaten.

Der Verf. glaubt, dass, während in der undurchsichtigen arsenigen Säure, dem fasrigen Gerstenzucker, dem harten Schwefel die Krystalle sich ähnlich sind, sie in den meisten Legirungen und entglasten Gläsern, wo sie im Augenblick der Festwerdung aneinanderhaften, unähnlich sind.

Die gutausgebildeten Krystalle, welche der Verf. aus entglastem Glas abgesondert hat, waren zu verschieden von dem Glasteig, als dass man sich hätte täuschen können.

Er bemerkt ferner, dass zwischen der Kieselsäure in Krystallen und der im Glasteig zu grosse Verschiedenheiten vorhanden sind, als dass man sich irren könnte.

Es fanden sich in dem glasigen Theil 64,7 Kieselsäure und in dem krystallisirten 68,2 p. C. Kieselsäure.

Leblanc fand in einer Spiegelglasmasse im durchsichtigen Theile 66,2 und im krystallisirten 69,3 Kieselsäure und bei Bouteillenglas 57,9 Kieselsäure im durchsichtigen und 62,95 im krystallisirten Theile.

In diesem letzten Fall ist etwas noch Merkwürdigeres beobachtet worden. Es enthielt nämlich die durchsichtige Parthie 1,57 Eisenoxydul, während im krystallisirten Theil nur geringe, nicht bestimmbare Spuren davon vorhanden waren.

Der Verf. hält desshalb die von Pelouze erhaltenen Massen hinsichtlich ihrer Constitution analog den aus einem Gemenge fester Fettsäuren erhaltenen Massen. Diese bilden beim Schmelzen eine homogene Flüssigkeit, erkaltet und festgeworden bilden sie fasrige Massen, in denen durch das Auge nichts heterogenes zu unterscheiden ist, aber trotzdem hat sich jede Säure von der andern getrennt, in bestimmten Krystallen für sich ausgeschieden. Endlich können bekanntlich solche Gemische wiederholt geschmolzen werden und bieten beim Erkalten immer dieselben Erscheinungen dar.

VIII.

Ueber die Färbung des Glases durch die alkalischen Schwefelmetalle.

Es herrscht bekanntlich die Annahme, dass gewisse gelb und braun gefärbte Gläser, die man durch Schmelzen eines weissen Glassatzes mit Weinstein, Zucker und dgl. erhält, ihre Farbe der Anwesenheit von Kohle verdanken. Schon früher hat D. C. Splitgerber gezeigt, dass diese Farbe vom Schwefel oder alkalischen Schwefelmetallen herrühren müsse, und dass zur Entstehung der letztern die in der Pottasche enthaltenen schwefelsauren Salze Veranlassung geben.

Durch directe Versuche und Analysen hat nun Splitgerber (Pogg. Ann. XCV, 472.) seine frühere Ansicht bestätigt gefunden. Denn wenn ein reiner weisser Glassatz ohne schwefelsaures Alkali mit Zucker geschmolzen wurde, so blieb er farblos, schmolz man ihn aber mit $1^3/_4$ p. C. $\dot{N}a\ddot{S}$ und Zucker, so färbte er sich stark braungelb, obwohl der Schwefelgehalt darin nur $^1/_8$ p. C. beträgt.

Ein braungelbes Glas von nachstehend beschriebenen igenschaften hatte folgende procentige Zusammensetzung:

62,43 $\ddot{S}i$
9,46 $\dot{C}a$
1,72 $\ddot{A}l$, $\ddot{F}e$, $\ddot{M}n$
26,04 $\dot{K}$
0,35 S

Das Glas hatte bei 4 Millim. Dicke eine braungelbe arbe, wurde in schwacher Rothgluth (10—15 Minuten erılten) dunkler und undurchsichtiger, ohne zu erweichen, ınn lässt es nur noch das rothe Licht hindurch und bil:t das sogen. schwarze Glas für Polarisationsspiegel u. gl. Wird dieses möglichst undurchsichtig gewordene Glas ınn stärker bis zum Weichwerden erhitzt, so wird es ieder durchsichtig und gelb wie vorher und durch er:utes schwaches Erhitzen kann man dieselbe Reihe von ·scheinungen, wie erwähnt, hervorrufen.

Diese Farbenveränderungen sind auffallend ähnlich :nen, welche nach Magnus (S. d. Journ. LXIII, 215.) der :hwefel für sich beim stufenweisen Erhitzen erleidet und ɔlitgerber meint, dass auch der Schwefel in Verbinıng mit Alkalimetallen diese Eigenschaft noch beibehält, ıd dass in jenem Glas die Farbenveränderungen der geınnten Ursache zuzuschreiben seien. Es ist aber erforːrlich, dass das Schwefelmetall in hinreichender Menge ı Glas enthalten sei, denn ein nur hellgelb gefärbtes Glas ird beim Erhitzen nicht dunkel. Wird ein schwarzes las geschmolzen, so löst sich das Schwefelmetall in seiːr schwarzen Modification auf und das Glas wird gelb.

In dünnen Schichten lässt das gelbe Glas rothe, orange, ːlbe und etwas grüne Strahlen durch, in dickeren nur the. Das gelbe sowohl, wie das aus ihm durch Erhitzen ːbildete schwarze Glas verhalten sich in Bezug auf Diaermanität gleich, während weisses Glas etwas mehr ärme durchlässt.

Dass übrigens ein Glas auch durch aufgelöste Kohle ɕh dunkel färben könne, wenn es auf geeignete Weise ːreitet wird, stellt der Verf. nicht in Abrede.

IX.
Ueber Wismuthchlorür.

Um diese dem Oxydul entsprechende Chlorstufe darzustellen, hat R. Schneider (Pogg. Ann. XCVI, 130.) folgendes Verfahren am zweckmässigsten gefunden:

Man erhitzt unter Luftabschluss, am besten in einer zugeschmolzenen Röhre, 1 Theil sehr fein geschlämmtes Wismuth mit 2 Theilen Quecksilberchlorür bei 230—250° mehre Stunden lang, trennt nach dem Erkalten die obere geschmolzene schwarze Schicht von dem darunter befindlichen Quecksilber und wiederholt das Schmelzen der schwarzen Masse in zugeschmolzener Röhre mehrmals. Das Produkt dieser Operationen ist alsdann eine schwarze geflossene Masse von mattem Glanz und unebenem erdigen Bruch, die schnell Wasser anzieht und sich mit einer grauen Schicht bedeckt, mit Wasser übergossen basisches Wismuthchlorid ausscheiden lässt. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie in Chlorid und metallisches Wismuth, durch Kali in schwarzgraues Oxydul zersetzt, welches sich schnell gelb färbt und Oxyd wird. Erhitzt man es bei Luftzutritt, so zerfällt es bei 300° in Chlorid und Wismuth und schmelzt man es in geringer Menge mit Wismuthchlorid oder dessen Doppelsalzen zusammen, so ertheilt es dem Chlorid eine violette Farbe.

Die Analysen der von Quecksilber und metallischem Wismuth nicht ganz freien Verbindung lieferten zwischen 72,97 und 77 p. C. Wismuth und 21,3—27,03 p. C. Chlor. Die dem Verf. am befriedigendsten scheinenden Analysen gaben in 100 Tbeilen

Bi	74,93	74,38	74,54
Cl	23,74	24,70	

die Rechnung für $BiCl_2$ verlangt

Bi	74,28
Cl	25,72

und daraus schliesst der Verf., dass die geschmolzene Masse Wismuthchlorür war, obwohl die von ihm angeführten Eigenschaften und namentlich die Zersetzung derselben eher der

Vermuthung Raum geben, dass sie ein Gemenge von Wismuth und Wismuthchlorid war. Es ist besonders die Zersetzung mit Wasser in basisches Wismuthchlorid (ohne anderweitige Zersetzungsprodukte?) nicht wohl erklärlich, da, wenn aus $3BiCl_2$ und $3\dot{H}$ entstehen müssen $BiCl_3$, 3HCl und BiO_3, jedenfalls 1 Bi hätte ausgeschieden werden sollen.

Die Darstellung jener schwarzen Masse aus schmelzendem Ammonium- oder Kalium-Wismuthchlorid durch Darüberleiten von Wasserstoff, gelang dem Verf. nie in der Weise, dass sie nur einigermassen befriedigende analytische Resultate gegeben hätte. Das Ammonium-Doppelsalz hielt stets so lange Ammonium fest, dass die Hitze bis zur Reduction von Metall gesteigert werden konnte, ohne dass der Rückstand frei von Ammoniak (vielleicht einer Stickstoffverbindung des Metalls mit Wismuthchlorid?) geworden wäre.

X.

Ueber das Butylmercaptan und Butylurethan

giebt E. Humann (*Ann. d. Chim. et de Phys. 3. ser. t. XLIV. pag.* 337.) folgende Notizen:

Butylmercaptan.

Das Butylmercaptan ist eine der Verbindungen in der Butylreihe, welche am leichtesten erhalten werden können. Man destillirt im Wasserbade eine Mischung aus Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliumlösung und concentrirter Lösung von butylschwefelsaurem Kali und fängt das Destillat in einer gut abgekühlten Vorlage auf. Das ölige Destillationsprodukt wird decantirt, mit Chlorcalcium zusammengebracht und dann nochmals destillirt, wobei der zwischen 85 und 90° übergehende Theil gesammelt wird.

Dabei geht folgende Reaction vor sich:

$$\underbrace{C_8H_9O,2SO_3+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S_2}_{\text{Butylschwefels. Kali.}}=\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}S_2}_{\text{Butylmercaptan.}}+2(SO_3KO).$$

Das Butylmercaptan ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, und hat den unangenehmen Geruch der Mercaptane. Bei 11,5° ist seine Dichtigkeit 0,848. Das specifische Gewicht seines Dampfes wurde zu 3,10 gefunden.

Temperatur des Bades	200°
„ der Luft	23°
Gewichtsüberschuss des Ballon	0,283 Grm.
Barometer	761,5 Mm.
Zurückgebliebene Luft	0°
Inhalt des Ballon	243,5 C. C.

Die Rechnung verlangt 3,11, wenn das Aequivalent 4 Volum. entspricht.

Das Butylmercaptan siedet bei 88°, ist sehr leicht entzündlich und brennt mit blauer, starkleuchtender Flamme. In Wasser löst es sich nur sehr wenig, mit Alkohol und Aether kann es in jedem Verhältniss gemischt werden, es löst sich darin Jod und Schwefel auf. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich neutral.

Seine Zusammensetzung ist durch die Formel ausgedrückt

$$C_8H_{10}S_2=\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}S_2,$$

welche folgende Analysen ergeben haben.

1) 0,241 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2555 Grm. Wasser und 0,4745 Grm. Kohlensäure.
2) 0,2605 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2658 Grm. Wasser und 0,508 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen also:

	Gefunden.			Berechnet.
	1.	2.		
Kohlenstoff	53,52	53,16	C_8	53,33
Wasserstoff	11,71	11,32	H_{10}	11,11
Schwefel	—	—	S_2	35,56
				100,00

Verdünnte Salpetersäure äussert eine sehr heftige Wirkung auf das Butylmercaptan. Die Flüssigkeit wird

von aufgelöster salpetriger Säure roth gefärbt, entfärbt sich aber wieder beim Erhitzen, worauf sich auf der Oberfläche eine ölige Flüssigkeit sammelt.

Es zersetzt sich mit den Metalloxyden ganz wie alle Mercaptane, indem Verbindungen entstehen, in welchen der Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall ersetzt ist. So entsteht beim Erhitzen des Butylmercaptans mit Kalium unter Entwicklung von Wasserstoff eine weisse, körnige in Alkohol lösliche Substanz $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\}S_2$ (Schwefelkaliumbutylalkohol.

Eine alkoholische Lösung von Butylmercaptan giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben krystallinischen Niederschlag $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Pb\end{matrix}\right\}S_2$.

Mit rothem Quecksilberoxyd verbindet es sich nach folgender Gleichung unter grosser Wärmeentwicklung zu Butylquecksilbermercaptid oder Schwefelquecksilberbutylalkohol:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}S_2+HgO=HO+\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$$

Man erhält diese Verbindung am besten, wenn man nach und nach eine alkoholische Lösung von Butylmercaptan auf das Quecksilberoxyd tröpfelt. Unter Erhöhung der Temperatur verbinden sich die 2 Körper unmittelbar zu einer weissen Substanz.

Wird diese in kochendem Alkohol gelöst, so scheiden sich daraus beim Erkalten perlmutterglänzende, weisse Flitter ab, welche sich fettig anfühlen und leicht schmelzbar sind. Diese mit Schwefelwasserstoff behandelt zersetzen sich; es entsteht Schwefelquecksilber und Butylmercaptan.

Die Analysen der Verbindung des Butylmercaptan mit dem rothen Quecksilberoxyd führten zu der Formel

$$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Hg\end{matrix}\right\}S_2.$$

1) 0,3645 Grm. Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1645 Grm. Wasser und 0,343 Grm. Kohlensäure.
2) 0,264 Grm. Subst. gaben mit Kalk verbrannt 0,138 metallisches Quecksilber.
3) 0,533 Grm. Subst. gaben 0,283 Quecksilber.

Diese Zahlen geben auf 100 Theile berechnet:

	Gefunden.			Berechnet.	
	1.	2.	3.		
Kohlenstoff	25,78	—	—	C_8	25,39
Wasserstoff	5,01	—	—	H_9	4,76
Quecksilber	—	52,22	52,88	Hg	52,91
Schwefel	—	—	—	S_2	16,94
					100,00

Auf gleiche Weise verbindet sich das Butylmercaptan mit andern Metalloxyden, so wird es z. B. von essigsaurem Kupferoxyd und von Goldchlorid weiss gefällt.

Butylurethan.

Zu dessen Darstellung habe ich nach Wurtz's Verfahren gasförmiges oder flüssiges Chlorcyan auf den entsprechenden Alkohol wirken lassen.

Es gehen dabei folgende Reactionen vor:

$$\underbrace{2\,(C_8H_{10}O_2)}_{\text{Butylalkohol}}+C_2NCl=\underbrace{C_{10}H_{11}NO_4}_{\text{Butylurethan}}+\underbrace{ClC_8H_9}_{\text{Chlorbutyl.}}$$

$$2\,(C_8H_{10}O_2)+C_2NCl+2\,HO=\underbrace{C_{18}H_{18}O_6}_{\text{kohlens. Butyläther.}}+NH_4Cl$$

Die beste Darstellungsmethode ist, dünnflüssiges Chlorcyan in Butylalkohol zu giessen. Die Reaction tritt sogleich beim Erwärmen ein, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einiger Zeit. Sie ist angedeutet durch eine Masse von Salmiakkrystallen, welche sich in der Flüssigkeit bilden, wenn der Butylalkohol ein wenig Wasser enthält. Die Reaction ist zu Ende, wenn der Geruch des Chlorcyan vollkommen verschwunden ist. Um sie zu befördern, thut man gut, das Ganze in einer zugeschmolzenen Glasröhre zu erhitzen. Nach dem Erkalten presst man die Krystalle aus und destillirt die Flüssigkeit. Wenn $^2/_3$ derselben überdestillirt sind, wechselt man die Vorlage und sammelt das bei 220° Uebergehende.

Bei dieser Temperatur geht eine ölige Flüssigkeit über, welche beim Erkalten fest wird und sich zum Theil im Hals der Retorte als glänzende, fettig anzufühlende, krystallinische Masse absetzt, sie ist das Butylurethan. Man sammelt es sorgfältig und legt es zwischen Fliesspapier und reinigt es endlich durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol.

Das auf diese Weise dargestellte Butylurethan bildet schöne, perlmutterglänzende, fettige Blättchen, welche unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol und in Aether sind. Sie schmelzen bei sehr niedriger Temperatur und destilliren ohne Veränderung.

0,182 Grm. des Butylurethan gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,1505 Grm. Wasser und 0,341 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen sind enthalten:

	Gef.	Berech.
Kohlenstoff	51,09	51,28
Wasserstoff	9,18	9,40
Stickstoff	—	11,96
Sauerstoff	—	27,36
		100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} NH$$
$$\left.\begin{matrix} CO \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} O_2,$$

oder: $C_{10}H_{11}NO_4$

Die zuerst bei der Einwirkung des Chlorcyan auf den Butylalkohol übergangene Flüssigkeit war kohlensaurer Butyläther. Bei wiederholter Destillation und Sammeln des zwischen 180° und 190° übergehenden Theils erhielt ich eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche viel leichter als Wasser ist und einen sehr angenehmen Geruch besitzt.

Die Analyse davon gab folgende Resultate.

0,3035 Grm. der zwischen 180 u. 190° siedenden Flüssigkeit gaben 0,368 Grm. Wasser und 0,8665 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gef.	Berech.
Kohlenstoff	61,53	62,09
Wasserstoff	10,65	10,34
Sauerstoff	—	27,57
		100,00

welche Zusammensetzung mit der des Carbonats vom Butyl übereinkommt.

Diese ist:

$$C_2O_4\left\{\begin{matrix}C_3H_9O\\C_3H_9O\end{matrix}\right\}$$

Die Entstehung desselben istd; urch die Seite 40 angegegebene zweite Gleichung ausgedrückt. Wurtz erhielt den kohlensauren Aether durch Einwirkung des Chlorcyan auf gewöhnlichen Alkohol.

XI.

Freiwillige Zersetzung gewisser methylschwefelsaurer Salze.

Als A. H. Church (Philos. Magaz. X, No. 63. p. 40.) ein Gemenge von methylschwefelsaurem Kalk und Baryt in lose verschlossenem Gefäss 22 Monate aufbewahrt hatte, fand er nach dieser Zeit die Salze völlig zersetzt. In dem Gefäss befand sich auf dem Boden schwefelsaure Barytерde, etwas untermengt mit traubenartigen Massen von $2\dot{C}a\ddot{S}+\dot{H}$; darüber eine krystallinische Kruste von Gyps, auf welcher sehr schöne durchsichtige Krystalle von Gyps aufgewachsen waren; die oberste Stelle nahm eine gelbliche Flüssigkeit ein von unangenehmen Geruch und saurer Reaction. Diese Flüssigkeit, mit $\dot{B}a\ddot{C}$ abgesättigt, lieferte, abgerechnet einen aromatischen ölähnlichen Körper, eine Salzmasse, die aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, die Zusammensetzung des methylschwefelsauren Baryts, $\dot{B}a\ddot{S}+C_2H_3O\ddot{S}+2\dot{H}$, besass. Aber die Lösung derselben zersetzt sich beim Kochen nicht und die Krystalle selbst liessen sich, ohne sauer zu werden, bis über 100° erhitzen. Es entspricht also dieses Barytsalz in der Methylreihe dem bekannten stabilen schwefelweinsauren (parathions. nach Gerhardt) Baryt und dieses zeigt sich noch deutlicher in ihrem gemeinsamen Verhalten gegen salpetersaures Quecksilberoxydul. Setzt man nämlich dieses Salz zu dem gewöhnlichen schwefelweinsauren oder methyl-

chwefelsauren Baryt, so scheidet sich ein grauer Niederchlag aus, versucht man dieses mit dem stabilen ätherchwefelsauren oder methylschwefelsauren Baryt, so erhält nan weisse Niederschläge. Es ist gleichgültig, auf welche Weise man auch die stabilen Barytsalze der Methyl- oder Aethylreihe erhalten haben mag, denn so wie man die stabile Modification der Aetherschwefelsäure auf mehr als eine Weise erhält, so ist dieses auch bei der Methylschwefelsäure der Fall. Stünden die analytischen Resultate nicht im Wege, so könnte man glauben, es habe sich methylunterschwefelsaurer Baryt gebildet. Denn die Salze, in denen die Elemente S_2O_6 auftreten, sind in der Hitze beständiger als die, in denen S_2O_8 vorhanden sind; z. B. zersetzen sich leicht $C_2H_3BaS_2O_8$, $C_4H_5BaS_2O_8$, $C_6H_7BaS_2O_8$, $C_{12}H_5BaS_2O_8$ u. a., dagegen sind beständig, $C_2H_3BaS_2O_6$, $C_4H_5BaS_2O_6$ u. s. w.

Eine bemerkenswerthe Analogie bieten manche Verbindungen des Aethyls und Phenyls dar. Erhitzt man z. B. Aetherammoniak (Aethyloxyd-Ammoniumoxyd, $NH_4OC_4H_5O$, erhalten durch Zersetzung des $\dot{K}C_4H_5O$ mit $N\dot{H}_4\bar{S}$) in einem verschlossenen Rohre für sich, so bildet sich Wasser und Aethylamin ($C_4H_5ON\dot{H}_4=C_4H_7N$ u. $2\dot{H}$); bekanntlich entsteht aus dem phensauren Ammoniak (Phenyloxyd-Ammoniumoxyd) Anilin und Wasser.

Der Verf. ist jetzt beschäftigt mit der Einwirkung des ätherschwefelsauren und methylschwefelsauren Silberoxyds auf Jodäthyl und meint, dass die dabei entstehenden Produkte auch ihre Entsprechenden in der Phenylreihe haben werden.

XII.

Ueber einige Abkömmlinge des Xylols.

Nachdem A. H. Church den Siedepunkt des reinen Xylols zu 126°,2 ermittelt hatte (S. d. Journ. LXV, 383.), verbrauchte er den übrigen weniger reinen Antheil, dessen

Siedepunkt 124—130° war, zur Darstellung einiger Verbindungen (Philos. Magaz. IX. No. 61. p. 453.), welche nachstehend angeführt werden sollen. Als er nach Cahour's Vorgang diesen Kohlenwasserstoff aus dem Oel des Holzgeists darstellen wollte, erhielt er aus 16 Unzen des Oels nur 1 Unze Xylol von 126—128° Siedepunkt.

Nitroxylol und Xylidin. Löst man rohes Xylol in abgekühlter Salpetersäure von 1,5 sp. Gew. und setzt dann Wasser hinzu, so scheidet sich Nitroxylol als ein gelbes Oel aus, welches, gehörig ausgewaschen, beständig ist, weniger angenehm als Nitrobenzol riecht, und ein grösseres spec. Gew. als Wasser hat.

Vermittelst eines der bekannten Reductionsprocesse kann man das Nitroxylol in Xylidin verwandeln und dieses versuchte man rein zu erhalten, indem man das oxalsaure Salz desselben mehrmals umkrystallisirte und dann mit Kalk destillirte. Das Destillat wurde an Salzsäure gebunden und mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, um durch fractionirte Krystallisation ein Platinsalz zu gewinnen, aus welchem sich reines Xylidin darstellen liesse. Die Lösung setzte zuerst und beim zweiten Anschuss dünne Nadeln mit 29 p. C. Platingehalt ab; diese entsprachen also der Cumidinverbindung. Bei der dritten bis sechsten Krystallisation schieden sich sternförmig gruppirte kurze gelbe Nadeln mit 30,2 p. C. Platingehalt aus; diese entsprachen der Xylidinverbindung. Der siebente Anschuss bestand aus feinen goldgelben Schuppen mit 31,36 p. C. Platingehalt, diese entsprachen also der Toluidinverbindung. Die Ausbeute an Cumidinsalz betrug weniger als 2 Grm., die an Xylidinsalz 25 Grm. und die an Toluidinsalz ungefähr 0,3 Grm.

22 Grm. des Xylidinsalzes wurden mit Natronlauge destillirt und gaben ein fast farbloses Oel von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}N$, also Xylidin. Dasselbe zieht schnell Sauerstoff aus der Luft an, wird röthlich violett und verharzt sich allmählich. Es färbt Dahlienpapier grün und rothes Lackmuspapier blau. Es siedet bei 213—214°. Das schwefelsaure und oxalsaure Salz reagiren sauer; ersteres

ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem in langen farblosen Nadeln. Es besteht aus $C_{16}H_{11}N\dot{H}\ddot{S}$.

Nitrosulphoxylolsäure und Sulphoxylolsäure. Als Nitroxylol, aus reinem Xylol mit rauchender Salpetersäure dargestellt, eine Stunde lang mit rauchender Schwefelsäure bei 100° C. behandelt und die verdünnte Lösung mit $\dot{B}a\ddot{C}$ gesättigt war, lieferte das Filtrat beim Verdampfen ein gelbes krystallinisches Pulver, welches beim Glühen und nachherigen Digeriren mit Salpetersäure und Schwefelsäure 22,5 p. C. Barium gab. Dies entspricht $C_{16}H_8NO_4Ba\ddot{S}_2$ (so schreibt der Verf. die Formel des nitrosulphoxylolsauren Baryts).

Wenn reines Xylol eine Woche lang mit Nordhäuser Schwefelsäure stehen bleibt, so scheiden sich lange farblose Nadeln in dem ungelösten Xylol aus; diese sind Sulphoxylolsäure. Sie reagiren stark sauer, schmecken sauer, dann bitter, krystallisiren gut aus Xylol, deliquesciren schnell in der Luft, sind sehr löslich in Wasser und Schwefelsäure und lassen sich im Vacuo oder im Xyloldampf ohne Zersetzung schmelzen, wenn sie nicht über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden. Das Barytsalz der Säure besteht aus $C_{16}H_9Ba\ddot{S}_2$, aus dem Barytgehalt berechnet. Es krystallisirt in perlglänzenden Schuppen und verändert sich in kochendem Wasser nicht.

Auf dieselbe Weise, wie die eben genannten Säuren, stellte der Verf. auch die *Nitrosulphotoluolsäure* und die *Sulphotoluolsäure* und ihre Barytsalze dar. Das dazu verwendete Toluol hatte 103°,7 Siedepunkt und bestand aus 91,15 p. C. Kohlenstoff und 8,7 p. C. Wasserstoff (die Rechnung verlangt 91,3 C und 8,7 H).

Der nitrosulphotoluolsaure Baryt gab 25 p. C. Barium, entsprechend der Formel $C_{14}H_6NO_4Ba\ddot{S}_2$, welche 24,41 p. C. Barium erfordert.

Der sulphotoluolsaure Baryt enthielt 29,14 p. C. Barium. entsprechend $C_{14}H_7Ba\ddot{S}_2$, welche 29,08 p. C. Barium verlangt.

XIII.

Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf Brucin.

(Briefliche Mittheilung vom Lector Dr. Gunning in Utrecht.)

Die neuesten Untersuchungen Strecker's über die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure haben die wahrscheinliche Constitution dieses Alkaloid's festgestellt. Es schien mir aber von Interesse auch das Verhalten dieser Base zu Jodäthyl zu ermitteln.

Wenn man eine alkoholische erkaltete Lösung von Brucin mit überschüssigem Jodäthyl mischt, bildet sich nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit eine Menge kleiner Krystalle, die in Wasser nicht, in heissem Alkohol aber ziemlich löslich sind und durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden können. Sie sind das jodwasserstoffsaure Salz einer neuen Base, *Aethylbrucin*. $\frac{C_{46}H_{25}N_2O_8}{C_4H_5}$.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1,126 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 140° 0,186 HO
0,1763 „ „ 140° „ gaben 0,0166 Pd
0,3319 „ „ „ „ „ 0,0313 „
0,2904 „ „ 100° „ „ 0,8678 CO_2 u. 0,1534 HO
0,4750 „ „ „ „ „ 0,9287 „ „ 0,2552 „
0,4095 „ „ „ „ „ 0,135 Pt.

Daraus berechnet sich $C_{50}H_{31}N_2O_8Jd+HO$.

C_{50}	53,6	53,2	53,3	
H_{31}	5,6	5,9	5,9	
N_2	5,0			4,7
O_8				
Jd	22,7	23,2	23,3	
HO	1,6			1,65

Die Jodbestimmung geschah durch Kochen der Substanz mit einer alkoholischen Lösung von Palladiumchlorür, bis augenscheinlich vollkommene Zersetzung eingetreten war. Das Jodpalladium wurde aus der heissen Flüsstgkeit abfiltrirt; beim Erkalten setzten sich Krystalle,

wahrscheinlich eines Doppelsalzes, ab. Vielleicht hat die Bildung einer kleinen Menge dieses Doppelsalzes die Jodbestimmung etwas zu hoch ausfallen lassen.

Das Aethylbrucin ist in Wasser löslich und kann deshalb aus der Jodwasserstoffsäure-Verbindung nicht durch Kali ausgeschieden werden. Frischgefälltes Silberoxyd setzt es aber in Freiheit, unter Bildung von Jodsilber. Es löst sich in Alkohol, Aether und Wasser sehr leicht, reagirt stark und bleibend alkalisch, fällt Eisenoxyd, Alaunerde und Zinkoxyd und löst die beiden letztgenannten Basen wieder auf. Es treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und zieht kräftig die Kohlensäure der Luft an. In fester Form habe ich es nicht erhalten können. Seine Lösungen färben sich beim Verdampfen unmittelbar. Mit Salpetersäure giebt es die nämliche charakteristische Färbung als das Brucin selbst.

Das Brucin gehört aber zum Typus NH_4O. Drei der Wasserstoffaequivalente sind durch den Atomencomplex $C_{46}H_{25}NO_7$ ersetzt, über deren nähere Gruppirung die Strecker'schen Versuche Aufschluss geben. Das letzte Wasserstoffaequivalent lässt sich durch ein Alkoholradical substituiren und die Base wird dabei in eine organische Ammoniumbase umgewandelt.

Das Aethylbrucin neutralisirt die Säuren vollständig. Die salpetersauren und chlorwasserstoffsauren Verbindungen krystallisiren, es ist aber sehr schwierig, die Krystalle in einiger Menge zu erhalten, weil die Lösungen der Salze dieser Base, seien sie alkoholisch, ätherisch oder wässerig, beim Verdampfen gefärbt werden. Die Lösung der mit Salzsäure versetzten Base giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag von goldgelber Farbe, der in kochendem Wasser löslich ist und daraus krystallisirt werden kann. In zwei Bestimmungen gab er 15,23 und 15,17 p. C. Platin. Die Formel $Cl_2Pt+ClH, C_{50}H_{30}N_2O_8$ giebt 15,6 p. C

XIV.

Ueber Form und Zusammensetzung einiger weinsauren Salze.

Die bisherigen Untersuchungen verschiedener Experimentatoren hatten über die Zusammensetzung und Form des neutralen weinsauren Kali, so wie des Ammoniaks, und nicht minder über die des weinsauren Kali-Ammoniaks Zweifel erregt, welche Rammelsberg (Pogg. Ann. XCVI, 18.) beseitigt hat.

Was den Wassergehalt des *weinsauren Kalis* anlangt, so hat sich durch die Versuche des Verf. herausgestellt, dass die Annahme Berzelius', wonach das Salz wasserfrei sei, unrichtig, die Angabe Dumas' und Piria's dagegen richtig sei. Darnach besteht das Salz, die Weinsäure als zweibasisch betrachtet, aus $\dot{K}_2\bar{T}+\dot{H}$, oder dieselbe einbasisch genommen aus $2\dot{K}\bar{T}+\dot{H}$. Das der Analyse unterworfene Salz wurde durch Sättigen von Weinstein mit kohlensaurem Kali bereitet und die gewonnenen Krystalle waren gross und durchsichtig. Dieselben gehören, wie schon früher Hankel angegeben, zum ein- und einaxigen (zweigliedrigen, rhombischen) System und nicht zum zwei- und eingliedrigen, wie de la Provostaye und Brooke behaupteten. Sie sind hemimorphe und links hemiëdrische Prismen, deren beide Enden sehr oft vollständig ausgebildet sind und dann findet sich an dem einen Ende, welches man in Bezug auf seine pyroëlektrischen Eigenschaften den antilogen Pol nennt, nur eine Zuschärfung, durch zwei auf einer der schmaleren Prismenflächen gerade aufgesetzte Rhombenoctaëderflächen gebildet, während am analogen Pol die gerade Endfläche vorherrscht und ausserdem zwei Oktaëderflächen auftreten, die mit der am andern Ende ein Rhombentetraëder bilden. Das Axenverhältniss der Prismen ist $a : b : c = 0{,}77196 : 1 : 0{,}25056$.

Die Analyse der lufttrocknen Krystalle, die im Exsiccator über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht verloren,

geschah durch Glühen und nachheriges Schmelzen des Glührückstandes mit Boraxglas. Es wurden aus 3,313 Grm. erhalten 1,943 Grm. $\dot{K}\ddot{C}$ und diese verloren 0,618 Grm. $\ddot{C}$.

Die Krystalle des *weinsauren Ammoniaks*, welche aus einer etwas freies Ammoniak enthaltenden Lösung sich ausschieden, waren, übereinstimmend mit den Angaben Neumann's, de la Provostaye's und Pasteur's, zwei- und eingliedrige Prismen mit dem Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}1493 : 1 : 1{,}4291$.

Rücksichtlich der speciellen Form der Krystalle verweisen wir auf das Original. Die Analyse derselben lieferte das Resultat, dass die Krystalle wasserfrei sind, denn 0,5985 Grm. gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,58 $\ddot{C}$ und 0,354 $\dot{H}$ und 0,45 Grm. lieferten mit Natronkalk geglüht 0,4716 Platin aus dem Platinsalmiak.

Darans berechnet sich für 100 Theile:

		Die Theorie verlangt:
C	26,22	26,09
H	6,55	6,52
N	14,88	15,22

nach $(N\dot{H}_4)_2\bar{T}$ ($\bar{T}$ zweibasisch).

Dulk hat dasselbe Salz analysirt, wie aus Neumann's Krystallbestimmung hervorgeht, aber zu wenig Ammoniak gefunden und daher 1 Atom Wasser in demselben angenommen.

Die Krystalle des *weinsauren Ammoniaks* (*Tartarus ammoniatus*) hat der Verf. ebenfalls noch einmal gemessen (S. d. Original) und übereinstimmend mit den Messungen früherer Beobachter als isomorph mit dem Kalisalz erkannt. Das Axenverhältniss ist $a:b:c = 0{,}77568 : 1 : 0{,}24871$.

Die Analyse, bei welcher das Ammoniak durch Natronlauge abdestillirt und als Platinsalmiak und das Kali nach dem Glühen als Kaliumplatinchlorid bestimmt wurden, gab folgende Zahlen für 100 Theile:

Kali	18,44	18,55
Ammoniumoxyd	14,70	14,77

Berechnet man die stöchiometrische Zusammensetzung hieraus, so ergiebt sich ($\bar{T}$ zweibasisch genommen) eine isomorphe Mischung der Salze $\dot{R}_2\bar{T}+\dot{H}$, in denen das Kali

zum Ammoniumoxyd im Verhältniss von 2 : 3 steht, also $(\dot{K}_3\dot{N}\dot{H}_{4\frac{1}{2}})\bar{T}+\dot{H}$ und diese Formel verlangt in 100 Th.:

$\dot{K}$	17,97
$\dot{N}\dot{H}_4$	14,86.

Dulk, welcher 21,35 p. C. Kali und 12,0 p. C. Ammoniumoxyd fand und Dumas und Piria, die bei 140° einen Wasserverlust von 12,4 p. C. ermittelten, haben offenbar eine isomorphe Mischung aus gleichen Atomen der Basen vor sich gehabt.

Der Verf. hat die von ihm untersuchten Krystalle durch Auflösen von Weinstein in Ammoniak bereitet. Dass beim Verdampfen sich zuerst Krystalle einer ammoniakreicheren Verbindung ausschieden, beruht wohl auf der geringeren Löslichkeit des Ammoniaksalzes. Beispiele für solches Verhalten isomorpher Salze hat der Verf. schon früher (S. d. Journ. LXII, 70.) nachgewiesen.

XIV.

Ueber die Krystallform der Traubensäure und der rechts- und links weinsauren Doppelsalze.

Die Versuche Pasteur's, die Traubensäure in eine rechts- und linksdrehende Säure zu zerlegen, hat C. Rammelsberg (Pogg. Ann. XCVI, 28.) wiederholt und eine Beschreibung der Krystalle der Traubensäure, so wie deren Kali-Natron- und Ammoniak-Natron-Salze und ausserdem des weinsauren Kali-Natrons und weinsauren Ammoniaks gegeben.

Die Krystalle der Traubensäure sind, wie schon de la Provostaye früher angegeben hat, ein- und eingliedrige (triklinoëdrische) Prismen mit dem Axenverhältniss a : b : c = 0,80173 : 1 : 0,49107, gewöhnlich dreiflächig zugespitzt, bisweilen mit einer grossen Anzahl Flächen versehen.

Die *traubensauren Doppelsalze* gewann der Verf., indem gleiche Mengen der Säure mit den Alkalien neutralisirte d die bei gelinder Wärme concentrirte Auflösung der he überliess. Nach einigen Tagen schossen die Krysle an und die Mutterlauge lieferte weiterhin stets dieiben Krystalle. Das Ammoniaksalz bildete grössere ystalle als das Kalisalz. So leicht als Pasteur an den ombischen Prismen die rechten oder linken Tetraëder erkennen vermochte, da er augenschelnlich viel einhere Krystalle vor sich hatte, so schwer wurde es dem rf. oft, weil die Horizontalzone äusserst flächenreich war d keine dieser Flächen in ihrer Ausdehnung constant nug war, um des Krystalls richtige Stellung auszumitn; ausserdem waren auch die gegen die Hauptaxe geigten Flächen, unter denen mehr als ein Oktaëder, zahlicher und ohne vorherige Messung leicht mit einander verwechseln. Einige der Krystalle hatten das Hauptaëder nur als linkes, andere nur als rechtes Tetraëder.

Das Bemerkenswertheste ist, dass die *Krystalle mit dem ken Tetraëder die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts abkten* und die mit dem rechten Tetraëder nach links, so ss in Bezug auf die krystallographische Bezeichnung die n Pasteur vorgeschlagenen Benennungen Rechts- und nks-Weinsäure vertauscht werden müssten.

Das *weinsaure Kali-Natron*, $(\dot{K}\dot{N}a)\bar{T}+8\dot{H}$, hat bekanntch in der Regel zwischen den Prismenflächen und der raden Endfläche keine Combinationsflächen, bisweilen er ist die Horizontalzone sehr flächenreich und es finden ch dann zwei Oktaëder und andere Zuschärfungen der exaïdflächen als Combinationen zwischen den Prismend den geraden Endflächen. Das Axenverhältniss : b : c ist = 0,83169 : 1 : 0,42663. Die Hemiëdrie des lzes zeigt sich darin, dass stets von dem Hauptoktaëder nur das linke Tetraëder vorkommt, während das andere ctaëder *v* zwar oft als rechtes Tetraëder auftritt, aber ch vollzählig auf beiden Seiten sich findet. Dass die emiëdrischen Flächen, wie Pasteur behauptet, namentch dann deutlich auftreten, wenn die Mutterlauge saures

weinsaures Kali enthalte, scheint nach dem Verf. eben so wenig haltbar, wie die Behauptung, dass beim Seignettesalz unterschiedslos die hemiëdrischen Flächen bald rechts bald links auftreten, wenigstens gelte dies letztere blos für das Oktaëder *v* in manchen Krystallen. Welches vorzugsweise die günstigen Bedingungen für die Ausbildung der hemiëdrischen Flächen sind, ist zur Zeit noch unbekannt.

Das *weinsaure Ammoniak-Natron*, $(\dot{N}H_4\dot{N}a)\bar{T}+8\dot{H}$, zeigt dieselben Flächen und Combinationen, wie das zuletzt erwähnte Salz. Das Axenverhältniss ist a : b : c = 0,82336 : 1 : 0,42002. Auch an ihnen tritt von dem Hauptoktaëder *o* nur das linke Tetraëder auf und das Oktaëder *v* ebenfalls als linkes Tetraëder oder manchmal mit vollen Flächen.

Rücksicktlich der Winkelmessungen an den genannten Krystallen und deren geometrischer Zeichnung verweisen wir auf das Original.

XV.

Bildung von Caseïn bei der Fäulniss von Fibrin.

(Briefliche Mittheilung vom Lektor Dr. Gunning in Utrecht.)

Unter den Zersetzungsprodukten der Eiweisstoffe sind die der Fäulniss in hohem Grade der Beachtung des physiologischen Chemikers werth, indem die Art der Zersetzung sich in vielen Hinsichten den Wirkungen anschliesst, welche im lebenden Körper Statt finden. Zwar sind in beiden Fällen die Richtung und die Endprodukte der Umwandlung gänzlich verschieden, aber dennoch sind in ihrem allgemeinen Charakter gewisse Analogien nicht zu verkennen.

Wie leicht die Proteïnstoffe im Körper in einander übergehen, lehrt die Erfahrung. Auf der anderen Seite ist vor einigen Jahren durch Bopp die Beobachtung gemacht

worden, dass das Fibrin bei der Fäulniss leicht in eine durch die Hitze coagulirbare Materie verändert wird, welche alle Eigenschaften des Albumins zeigt. Gewaschenes Fibrin, nur einige Tage unter Wasser der Sommerwärme ausgesetzt, löst sich theilweise zu einer Flüssigkeit, die bei ungefähr 62° milchig wird und bei der Kochhitze coagulirt. So weit mir bekannt ist, scheint es aber früheren Beobachtern entgangen zu sein, dass sich in der Flüssigkeit, nachdem alles Fibrin gelöst ist und das Ganze ein mehr oder weniger gefärbtes, schleimiges Fluidum bildet, nicht nur ein durch Hitze coagulirbarer Proteïnstoff, sondern auch ein caseïnartiger Körper vorfindet. Wenn man die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure sättigt, und den beim Kochen sich bildenden flockigen Niederschlag abfiltrirt, entsteht im Filtrat durch Zusatz von etwas Essigsäure ein starker Niederschlag, der sich in Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst, und sich in dieser Hinsicht als Caseïn verhält, indem er auch alle die bekannten Reactionen der Proteïnstoffe zeigt. Dieses Caseïn scheint aus dem vorher gebildeten Albumin zu entstehen, wenigstens ist die Trübung beim Kochen desto geringer und der essigsaure Niederschlag desto stärker, je weiter der Fäulnissprozess fortgeschritten ist.

Aus der durch Neutralisiren und Kochen von Albumin befreiten Flüssigkeit kann man nicht nur durch Essigsäure und andere Säuren diesen zweiten eiweissartigen Stoff fällen, auch durch Lab wird er coagulirt, wenn gleichzeitig etwas Milchzucher zugesetzt wird. Es ist mir aber nicht gelungen, diese Materie ohne Zusatz von Milchzucker zu coaguliren. Ich glaube desshalb nicht, dass sie mit dem gewöhnlichen Caseïn identisch ist, um so mehr, als sie beim Kochen durch Chlorcalcium oder schwefelsaure Magnesia nicht gefällt wird und auch beim Abdampfen an der Luft keine Haut bildet. Es bleibt weiteren Untersuchungen überlassen, wie weit der Unterschied geht und worin er begründet ist, vorläufig aber schien mir die Thatsache der Mittheilung nicht unwerth.

XVI.

Ueber die Fette und die nährenden Eigenschaften des Fleisches verschiedener Fische.

Von

Payen.

(Compt. rend. t. XLI. (No. 1.) 1855. pg. 1.)

Ich habe mich damit beschäftigt, die Mengen fettartiger Substanzen in dem als Nahrungsmittel dienenden Fleische von Fischen zu bestimmen, und mich bemüht, Einiges über den Zusammenhang zwischen den organischen, stickstoffhaltigen Körpern und den Fetten festzustellen, so wie über den Nahrungswerth der verschiedenen Fische.

Dabei wollte ich die Eigenschaften dieser von verschiedenem Ursprung abstammenden Fette vergleichen, weshalb ich zuerst den Grad ihrer Flüssigkeit bestimmte, wenige Tage nachdem sie durch Aether bei einer Temperatur von $+19^{0}$ ausgezogen worden waren. Darauf brachte ich diese öligen Substanzen in verschlossene Flaschen und diese in einen Keller, in welchem während 4 Monaten die Temperatur zwischen $+12^{0}$ und 14^{0} schwankte.

Im Verlauf dieser Zeit hatte sich aus den flüssigen Fetten eine körnige Fettsubstanz abgeschieden, deren Quantität aber sehr verschieden war.

Das Aalöl, ursprünglich das flüssigste, war erstarrt. Als das festgewordene auf ein Filter gebracht wurde, lief mehr als das halbe Volumen ab. Die Flüssigkeit war dünnflüssiger und weniger gefärbt, als die Filtrate aller andern Fettsubstanzen.

Die vom Meeraal erhaltenen Produkte unterschieden sich durch ihre Farbe und das Ansehen des festgewordenen Antheils.

Das braune, ein wenig orange gefärbte Oel aus dem Häring bildete einen reichlichen, körnigen Absatz, von welchem auf dem Filter eine flüssige, jedoch zähere Portion, als bei dem vorigen, ablief.

Aus dem Salm konnte eine Substanz ausgezogen wer-
n, die ein wenig einer körnigen Fettmasse absetzte, von
r eine Portion Oel ablief, welche weniger flüssig als
e aller Uebrigen war und eine röthlichbraune Farbe hatte.

Das halbflüssige Fett der Barbe enthielt wenig festes
ett und hatte eine orangebraune Farbe.

Die aus Karpfen, Hecht und Weissfischen ausgezoge-
n Fette waren dicklicher und gaben wenig körnige Aus-
heidung. Sie wurden in viel zu geringer Menge erhalten,
a vergleichende Untersuchungen in dieser Hinsicht mit
nen anstellen zu können.

Die Makrele lieferte eine Substanz, welche eine merk-
irdige Eigenschaft zeigte. Die Oberfläche der öligen,
hr wenig körnigen Masse war mit einem consistenten
kutchen bedeckt und die durch das Filter ablaufende flüs-
ge Portion war von röthlichgelbbrauner Farbe.

Die in kleiner Menge vom Stockfisch, dem Rochen,
erlan und der Scholle erhaltenen Fettmassen waren con-
stent und von brauner Farbe.

Nach ihren adhäsiven und trocknenden Eigenschaften
im Aussetzen an der Luft auf Porzellan oder gereinigten
eiplatten stehen sie in folgender Reihe: Salm, Makrele,
iring, Meeraal und gewöhnlicher Aal.

Salmöl war im Verlauf von 8 Tagen, auf Blei ausge-
eitet, deutlich getrocknet, während Oel vom gewöhnlichen
al in viel dünnerer Schicht selbst nach 14 Tagen seine
ige Beschaffenheit behielt und Flecken auf Papier hin-
rliess.

Jedes der filtrirten Oele bestand aus einer durch Al-
lien verseifbaren Fettsubstanz, welche den färbenden
heil fast ganz enthielt und zum grösseren Theil aus einem
el flüssigeren Oel von schwach strohgelber Farbe.

Diese Trennung der filtrirten Oele in zwei Fettsub-
anzen ist beim Aalöl sehr leicht auszuführen. Nimmt
an auf 100 Theile desselben 2,47 Theile gesättigte kau-
sche Kalilösung, so sammelt sich nach dem Schütteln
id ein- bis zweistündigem Stehen über einem dicken
raunen Bodensatz eine dünne Schicht entfärbten Oels.

Erhitzt man das Ganze im Wasserbade auf 80 — 90°

so zieht sich die braune Masse bis auf $^1/_{10}$ ihres vorherigen Volumens zusammen, und die oben auf schwimmende Oelschicht ist entfärbt oder zeigt in 1 Centimeter dicker Schicht eine Strohfarbe. Wendet man eine unzureichende Quantität Kali an, so wird nur ein Theil der braunen Substanz ausgeschieden, die sich aber sogleich durch weiteren Zusatz vollständig abscheiden lässt. Man filtrirt dieselbe dann ab und presst sie gelinde zwischen Fliesspapier.

Diese Scheidung geht bei den anderen Oelen nicht so leicht vor sich, man bewirkt sie aber jedenfalls, indem man mit Wasser schüttelt, das die entstandene seifenartige Verbindung aufnimmt, während sich das entfärbte Oel langsam oben aufsammelt.

Das in die seifenartige Verbindung eingegangene Oel kann man daraus, wie folgt, abscheiden. Man löst die Seife in Wasser und sättigt die Lösung mit einer Säure (Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure etc.) worauf sich das Oel sammt dem Farbstoff oben ansammelt. Nach dem Waschen und Trocknen bildet es eine consistente, stark röthlichbraun gefärbte Masse, die 0,053 vom Gewichte des ursprünglich angewendeten Aalöls beträgt.*) Ich glaube nicht, dass die braungefärbte Substanz in dem Fettgewebe der Fische präexistirt, denn durch Behandlung ihres Fleisches mit Wasser bei 100° und nachheriges Pressen, erhält man eine auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmende, fast farblose oder schwach gelblich gefärbte Fettsubstanz.

Für's Weitere beschäftigte mich die Frage, ob diese Oele an der Ernährung der Thiere Theil nehmen können oder ob sie in den Excrementen ausgeschieden werden.

In dieser Hinsicht hat Coste eine grosse Anzahl von Thatsachen in seiner schönen Arbeit über die Fischkultur gesammelt und die sehr vortheilhafte Anwendung des Fischfleisches als Nahrungsmittel bewiesen. Ich unternahm zur weitern Erforschung dieses Gegenstandes specielle physiologische Versuche. Zuerst ernährte ich eine

*) Ich habe erst kürzlich in der 3. Auflage meines *Précis de chimie industrielle* diese Trennungsart gefärbter Substanzen veröffentlicht, welche ich in der 1. Auflage bei der Reinigung des Wallfischthrans angeführt habe.

gewöhnlich mit Brod gefütterte Ente mit Fleisch vom Meeraal. Das Thier verweigerte diese ausschliessliche Nahrung und liess sie unberührt liegen, es ist aus andern Gründen wahrscheinlich, dass das zu einer genügenden Ernährung unzureichende Futter durch den natürlichen Instinkt zurückgewiesen wurde. Ich setzte deshalb eine gemischte Nahrung aus Brod und Aalfleisch zusammen, welche das Thier frass und in der ich die Quantität des letztern täglich vermehrte, bis zu 80 Grm. Fleisch auf 50 Grm. weisses Brod. Nach dem Zustand der Erhaltung des Thieres, dessen Gewicht vor Beginn des Versuchs bestimmt worden war und dessen Begierde zu dieser Nahrung, schien es möglich, den Erfolg dieser Behandlungsweise zu beurtheilen, es wurde deshalb mit den Analysen der Nahrungsportionen und der Excremente begonnen.*)

Ich erhielt dabei folgende Resultate:

Die in 24 Stunden consumirte Nahrung enthielt:

	Getrockn. Subst.	Miner. Stoffe.	Fett.	Stickstoff.
1) 50 Grm. Brod, darin waren enthalten	32,00 Grm.	0,672 Grm.	0,60 Grm.	1,08 Grm.
2) 80 Grm. Aalfleisch, darin waren enthalten	15,07 „	0,88 „	4,00 „	3,95 „
	47,07 „	1,55 „	4,60 „	5,03 „

Die während 48 Stunden gesammelten Excremente wogen im getrockneten Zustande 18,50 Grm. und gaben folgende analytische Resultate:

2,86 Grm. Asche 18,50 Grm. getr. Subst. 0,19 Grm. Fett 1,38 Grm. Stickst.

Die während 48 Stunden genommene Nahrung enthielt:

3,10 Grm. Asche 94,16 Grm. getr. Subst. 9,20 Grm. Fett 10,06 Grm. Stickst.

Es wurden daher binnen 48 Stunden consumirt:

0,28 Grm. Asche 75,66 Grm. getr. Subst. 9,01 Grm. Fett 8,68 Grm. Stickst.

Nimmt man nun an, dass das im Brode enthaltene Fett vollständig resorbirt worden ist, also nichts davon in die Excremente überging, so ergiebt sich, dass von dem Thiere binnen 48 Stunden 85 p. C. vom Fett nnd 90 p. C. vom Stickstoffgehalt des Fleisches verbraucht wurden.

Andererseits zeigt das in die Excremente übergegangene Fett, welches man durch Ausziehen mit Aether und

*) Bei allen diesen Analysen hat mich Herr Codina auf's Beste unterstützt, wofür ich ihm hier meinen Dank ausspreche.

Waschen mit Wasser erhalten kann, dass selbst diese äusserst geringe Quantität vollständig modificirt ist und also nicht unthätig bei der Verdauungsthätigkeit war. Es war in der That bei 15° fest, der grösstentheils in 45° grädigem Alkohol sich auflösende Theil war sehr fest und von brauner Farbe. Aus dem in 45grädigem Alkohol unlöslichen Theile konnte eine kleine Menge eines flüssigen, sehr wenig gefärbten Fettes ausgezogen werden und der Rückstand gab durch Auflösen in Aether und nachheriges Verdampfen eine consistente, wenig gefärbte Fettmasse, aus welcher durch kochenden Alkohol eine krystallisirbare Substanz in geringer Menge ausgezogen werden konnte.

Die während 48 Stunden gesammelten 18,5 Grm. getrockneter Excremente enthielten nur 0,38 Grm. mit Wasser gewaschenes und getrocknetes Fett, in welchem vier Substanzen unterschieden werden konnten, welche hinsichtlich ihrer Menge in folgendem steigenden Verhältniss stehen.

1) Löslich in Alkohol von 45° und in den folgenden Flüssigkeiten.

2) Löslich in Alkohol von 90° und in den folgenden Flüssigkeiten.

3) Löslich in warmem Alkohol von 90° und in den folgenden Flüssigkeiten.

4) Nur in Aether löslich:

Um die Wirkungen eines andern Futters auf dasselbe Thier vergleichen zu können, wurde ihm ausschliesslich Brod gegeben, von welchem es freiwillig in 24 Stunden 80 Grm. frass.

	Getr. Subst.	Asche.	Fett.	Stickstoff.
Diese Quantität, welche das Gewicht der Ente während 8 Tagen von 1500 Grm. auf 1490 Grm. erhielt, enthält in einer Zeit von 48 Stunden	102,4	2,15	1,920	3,456
Die während derselben Zeit gesammelten Excremente enthielten	10,0	1,85	0,014	0,728
Das Thier consumirte daher	92,4	0,30	1,906	2,728

Man sieht, dass bei dieser Nahrung die Excremente viel geringer und weniger reich an Fett- und Stickstoffhaltigen Substanzen waren. Es sind 0,99 der ersteren und

0,79 der letzteren resorbirt oder nicht in den Excrementen abgeführt worden.

Die aus den Excrementen ausgezogene Fettmasse, war consistenter, als die beim vorgenannten Versuch erhaltene und wesentlich verschieden von der im Brode enthaltenen öligen Substanz.

Darauf unternahm ich eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der nährenden Eigenschaften des Aalfleisches und der Verdauungsfähigkeit der so reichlich darin enthaltenen öligen Substanzen.

Um die Verhältnisse der partiellen Assimilation günstiger zu machen, vergrösserte ich die Rationen um sehr wenig und brachte durch Zugabe sehr kleiner Quantitäten frischer Blätter von Kopfsalat, die leicht mit in die analytische Berechnung aufgenommen werden konnten, einige Abwechslung in die Nahrung. Die in 48 Stunden genommene Portion Futter bestand aus: 160 Grm. Aal, 100 Grm. Brod und 40 Grm. Salat. Die Ernährung war in der That alsdann vollständiger. Das Gewicht des Thieres stieg während 4 Tagen um 185 Grm., indem es von 1490 Grm. auf 1675 Grm. gebracht wurde. Die Details der vergleichenden Analysen zeigen, dass die Nahrung, mit Einschluss der fettartigen Substanzen, nicht nur die Erhaltung versorgte, sondern selbst mästend auf das Thier wirkte.

Endlich ersetzte ich das Aalfleisch in einer weiteren Reihe von Versuchen durch das an Fett ärmere Fleisch der Makrele, das aber reicher an diesem, als das Fleisch vom Meeraal ist. Es gab mir günstige, obwohl nicht so bestimmt hervortretende Resultate.

Noch wollte ich den Sitz des Fettes in den Geweben auszumitteln suchen, und zwar speciell beim Aal, dessen Fleisch im getrockneten Zustande 0,63 Fett enthält.

Eine aufmerksame Betrachtung unter dem Mikroskop, unterstützt durch Anwendung von Essigsäure, welche die Fleischfasern aufquellt, das Objekt deutlicher und unzweideutig die Gegenwart des Oels, welches aus den Membranen dadurch herausfliesst, sichtbar macht, liess mich erkennen, dass die Fettgewebe in den verschiedenen Fischen, zwischen den Muskelfasern liegen und an deren Enden

zusammengehäuft sind. Ein besonderer Umstand charakterisirt die Vertheilung der fetten Substanz und macht ihr reichliches Vorkommen im Aalfleische begreiflich. Bei demselben ist in der That ein dickes Fettgewebe vorhanden, das hauptsächlich durch sein Totalvolumen und seine Continuität auffallend wird; es umhüllt die Muskelfaserbündel verlängert sich an der einen Seite gegen das Centrum hin zu einer an der Wirbelsäule haftenden Schicht und an der andern Seite gegen die Peripherie des Thierkörpers hin in eine noch dickere Schicht, die an der Innenseite der Haut anliegt.

Beim Abziehen der Haut eines Aals bleibt sein Fettgewebe fast vollständig am Körper hängen, vermöge der zwischen den Muskeln liegenden Schichten, welche an die Umhüllung des Fettgewebes angewachsen und ähnlich befestigt sind, wie an der Wirbelsäule.

Das Fettgewebe erscheint unter dem Mikroskop von rundlichen Zellen gebildet, die mit einer ölartigen Substanz gefüllt sind. Löst man mittelst Aether auf dem Objektgläschen das Oel auf, so kann man leicht die hexagonale äussere Gestalt der Zellen unterscheiden. In jeder einzelnen Zelle gewahrt man eine Art abgerundeten Kernes, welcher das Aussehen von einem Mittelpunkte aus strahlenförmig gefalteter Membranen hat.

Durch einen Tropfen Essigsäure wird ein Theil der Substanz des Kernes gelöst, der selbst aber in Form eines Bündels von sich in einem Centrum durchkreuzenden Fasern übrig bleibt.

In den Fettgeweben anderer Fische konnte ich nicht ähnliche Strukturverhältnisse erkennen. Es scheint demnach dies besonders charakteristisch für den Bau des Aals zu sein und den Ueberfluss öliger Secretion dieses Fisches zu erklären. Andererseits mag die Dazwischenlagerung dicker Fettgewebeschichten zwischen und um die Muskelfasern herum dazu beitragen, das Aalfleisch sehr schmackhaft zu machen.

XVII.

Notizen.

1) *Sanguinarin, identisch mit Chelerythrin.*

Bei seinen frühern Untersuchungen, in denen J. Schiel die Identität des Chelerythrins mit Sanguinarin erwies (s. Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIII, 233), hatte er die Basis aus *Sanguinaria* dargestellt. Nun hat der Verf. noch eine Controle mit einer Probe salzsauren Chelerythrins vorgenommen, welches er von Prof. Will als Präparat vom Entdecker der Basis erhielt (Sillim. Journ. XX. No. 59, p. 220). Das Salz war nicht völlig rein und wurde deshalb mit Ammoniak zersetzt, die Base in Aether gelöst, durch Thierkohle filtrirt und mittelst ätherhaltiger Schwefelsäure gefällt. Das mit Aether gewaschene schwefelsaure Chelerythrin, in Wasser gelöst, gab mit Ammoniak reines Chelerythrin von denselben Eigenschaften wie Sanguinarin und bei 105° C. getrocknet von folgender Zusammensetzung:

C	70,34
H	5,21
N	5,07
O	19,38 (aus dem Verlust)

Atomgewicht nach dem Doppelchlorid mit Platin: 341,74.

Diese Zahlen stimmen also mit den früher für Sanguinarin erhaltenen sehr gut überein. Als Formel berechnet sich $C_{38}H_{16}NO_8$, welche in 100 Th. verlangt:

C	70,80
H	4,97
N	4,35
O	19,88

Atomgewicht 322.

Die oben angegebene Reinigungsmethode des salzsauren Chelerythrins kann auch als Verfahren zur Darstellung des Alkaloïds aus der Wurzel von *Sanguinaria canadens.* oder *Chelidon. maj.* eingeschlagen werden.

2) *Ueber Ferrum pulveratum.*

Rücksichtlich der von ihm früher vorgeschlagenen Bereitungsmethode dieses Präparats (s. dies. Journ. LXV, pag. 126) bemerkt Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, pag. 192), dass man den Eisenvitriol nicht vorher zu entwässern braucht und dass eine noch zweckmässigere Darstellung darin besteht, dass man oxalsaures Eisenoxydul in einem Wasserstoffstrom schwach glühe. Die dazu erforderliche Hitze ist so gering, dass man die Operation bequem in einem Glasrohr vornehmen kann. Zuletzt muss aber doch bis zum deutlich sichtbaren Erglühen erhitzt werden, weil sonst das rückständige Eisenpulver zu pyrophorisch ist. Und auch dann muss vor dem Ausschütten vollkommen erkaltet sein.

---

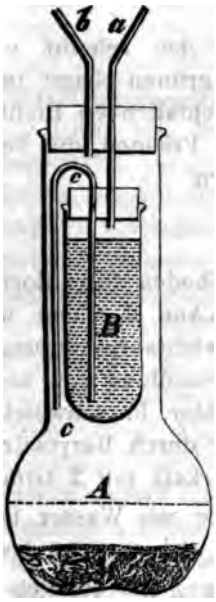
3) *Trennung des Kobalts vom Nickel.*

Die Methode Liebig's, Kobalt von Nickel durch Blausäure und Kali zu trennen (s. dies. Journ. LX, p. 189), hat T. H. Henry wiederholt geprüft und empfiehlt sie als die sicherste und schnellste (*Chem. Gaz.* 1855. No. 304, p. 237). Nur nimmt er statt der Blausäure und Kali lieber Cyankalium, welches kurz zuvor mit reiner Kohle geschmolzen und dann in Lösung gebracht war. Die Flüssigkeit, welche Kobalt und Nickel enthielt und mit Cyankalium gekocht war, behandelte er mit Quecksilberoxyd (die ältere Methode Liebig's. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXV, pag. 244. Die neue mittelst Chlor, s. dies. Journal a. a. O., scheint der Verf. nicht zu kennen. D. Red.). Das Kobalt fällte er aus dem Filtrat durch salpetersaures Quecksilberoxydul.

---

3) *Ein neuer Kohlensäure-Apparat.*

Eine etwas veränderte Form des bekannten Will-Fresenius'schen Kohlensäure-Apparats theilt A. Mayer (Sillim. Journ. XIX. No. 57, p. 422) mit. Aus nebenstehender Zeichnung ist dieselbe leicht ersichtlich.



In *A* befindet sich das mit Wasser bis zur punktirten Linie übergossene kohlensaure Salz. *B* enthält die concentrirte Schwefelsäure, welche zur Zersetzung des Carbonats und zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure dient. Ist der Apparat zusammengestellt und *b* mit einem Wachspfropfen zugeklebt, so tritt beim Saugen an *a* und nachherigen Loslassen concentrirte Schwefelsäure aus *B* durch das heberartige Rohr *cc* in *A*; die entweichende Kohlensäure kann aber, da *b* zugepfropft ist, nur durch *cc* und *B* und *a* in die Luft, sie wird also durch die Schwefelsäure getrocknet. Nach vollendeter Zersetzung nimmt man den Wachspfropf von *b* und saugt an *a*, worauf Luft eintritt und denselben Weg, wie vorher die Kohlensäure, zurücklegt.

---

4) *Ueber Jodstrychnin.*

Aus einem Brief von W. Bird Herapath an Prof. Stokes (*Chem. Gaz.* No. 308, p. 320) entnehmen wir Folgendes über eine Verbindung des Jods mit Strychnin:

Die Zusammensetzung derselben scheint $C_{42}H_{22}N_2O_4J_3$ zu sein, sie krystallisirt im hexagonalen System, zeigt aber sehr ungewöhnliche Formen. Sie besitzt doppelte Absorption in ausgezeichnetem Grade: im vertical polarisirten Licht sperren die sechsseitigen Prismen den Strahl voll-

ständig ab, wenn die Länge des Prismas parallel zur Ebene des einfallenden Strahls liegt, sie erscheinen dann dunkel ocherbraun; liegt dagegen die Längsaxe des Prismas senkrecht auf die ursprüngliche Polarisationsebene, dann wird citronengelbes, durch grünlich Gelb in Schwarzbraun übergehendes Licht durchgelassen.

Das schwefelsaure Jodstrychnin — das scheint es wenigstens zu sein — zeigt metallisch grünen Glanz im reflectirten, eine blutrothe Farbe im durchfallenden Licht. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen, die bei einiger Dicke ganz undurchsichtig werden.

6) *Zur Chlorimetrie.*

Statt der bisher üblichen Titrirmethoden für chlorimetrische Proben empfiehlt C. Nöllner (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 113) eine andere, durch Gewichtsbestimmung auszuführende. Sie beruht auf der Umwandlung von unterschwefligsaurem Natron durch das Chlor in schwefelsaures und Ausfällung der Schwefelsäure durch Barytsalz.

Man zerreibt ungefähr 1 Grm. Chlorkalk mit 2 Grm. $\dot{Na}\ddot{S}$ in einem Mörser, bringt das Ganze mit Wasser in ein Kölbchen, erwärmt im Wasserbade und zersetzt das überschüssige $\dot{Na}\ddot{S}$ mit Salzsäure so lange, bis die Flüssigkeit klar und der Schwefel in Tropfen zusammengeballt ist. Aus dem Filtrat wird dann durch BaCl $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$ gefällt und gewogen ($\dot{Na}\ddot{S}$, $4\dot{H}$ und $4Cl = 2\ddot{\ddot{S}}$, NaCl, $\dot{H}$ und 3HCl). Es entsprechen 2 Aeq. $\ddot{\ddot{S}}$ 4 Aeq. Chlor oder 1 Aeq. $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$ = 2 Aeq. Chlor, also 116,5 Gewichtstheile schwefels. Baryt = 71,5 Gewichtsth. Chlor.

Wenn der Verf. die Genauigkeit der Methode empfiehlt, so ist dagegen nichts einzuwenden, was aber die gleiche Schnelligkeit derselben im Vergleich mit Titrirmethode anlangt, so möchte man wohl einige Bedenken erheben dürfen, namentlich wenn die Beschleunigung mit dadurch erreicht werden soll, dass das noch feuchte Filter mit dem $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$ im Platintiegel getrocknet und sofort darin geglüht werden soll.

XVIII.
Ueber die Erdphosphate des Harns.

Von

Dr. C. Neubauer,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Die ausserordentlich zahlreichen Beobachtungen, die Beneke*) über die Ausscheidung der Erdphosphate namentlich in pathologischen Zuständen gemacht hat, und die bedeutende Stelle, welche derselbe diesen Bestandtheilen des Harns in vielen krankhaften Zuständen zuschreibt, veranlassten mich, eine Versuchsreihe über die normale Ausscheidung dieser Körper anzustellen. Ich ging um so lieber an diese Arbeit, als gerade diese Stoffe vor anderen weniger beachtet sind, und man in den meisten Harnanalysen entweder nur die ihnen entsprechende Menge Phosphorsäure angegeben findet, oder sie ganz unberücksichtigt geblieben sind. — Wir finden den phosphorsauren Kalk ebenso wie die phosphorsaure Magnesia in allen Säften und Bestandtheilen des Körpers; hier sehen wir den Kalk in überwiegender Menge auftreten, während in anderen Theilen die Magnesia vorherrscht, so dass es wohl ohne Zweifel dasteht, dass beide Körper eine nicht unbedeutende Stelle im Organismus zu spielen haben.

Der Grund, warum man die Erdphosphate bei den vielen Harnanalysen, woran besonders die jüngste Zeit sehr fruchtbar gewesen ist, weniger berücksichtigt hat als sie sicherlich verdienen, liegt ohne Zweifel an der noch mühsamen und zeitraubenden Bestimmungsmethode, die allerdings, wenn man sich nicht mit einer appoximativen begnügen will, an Bequemlichkeit anderen noch etwas nachsteht. — Die älteste Methode, die wir zur Bestimmung

*) Beneke „Der phosphorsaure Kalk in physiologischer und therapeutischer Beziehung etc." und „Zur Physiologie und Pathologie des phosphorsauren und oxalsauren Kalks". Göttingen 1850.

der Erdphosphate im Harn haben, ist die gewöhnliche auch in der unorganischen Chemie gebräuchliche. Man fällt aus dem mit Essigsäure angesäuerten Harn den Kalk mit oxalsaurem Ammon, filtrirt nach 12 Stunden ab, trocknet, glüht den Niederschlag mit dem Filter, befeuchtet mit Schwefelsäure, glüht wieder und wägt den Kalk als schwefelsauren. Aus dem vom oxalsauren Kalk erhaltenen Filtrat wird die Magnesia mit Ammon als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt, nach 12 Stunden abfiltrirt, geglüht und als pyrophosphorsaure gewogen. — Die Arbeit ist keineswegs eine bequeme, leichte zu nennen und namentlich ist die Bestimmung der Magnesia auf diesem Wege eine sehr unangenehme, umständliche. Denn abgesehen davon, dass ein Magnesia-Filter nur ausserordentlich schwer verbrennt, fällt auch durch Ammon in 24 Stunden immer ein Theil der Harnsäure mit nieder, wodurch, wenn man nicht das Glühen des Niederschlags sehr lange fortsetzt, immer eine stark kohlehaltige Substanz gewogen wird. J. Vogel schlug daher vor, in zwei Portionen Harn die Erdphosphate mit Ammon zu fällen, in dem einen Niederschlage die Phosphorsäure durch Titrirung mit Eisenlösung zu bestimmen und im zweiten den Kalk aus der essigsauren Auflösung durch oxalsaures Ammon zu fällen. Der so erhaltene oxalsaure Kalk wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, in Salzsäure gelöst und nun mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, die darin enthaltene Oxalsäure titrirt. Aus den gefundenen Mengen von Phosphorsäure und Kalk lässt sich nun die Magnesia berechnen. Diese Methode, so einfach sie ist, leidet doch an allen Fehlern und Ungenauigkeiten, womit die Phosphorsäuretitrirung mit Eisenchloridlösung überhaupt behaftet ist. Die Magnesia wird daher immer nur einen gewissen Grad von Genauigkeit erreichen, ebenso als wenn man sie nach der ersten Methode mit Ammon fällt und darauf die damit verbundene Phosphorsäure durch Eisenlösung maassanalytisch bestimmt. Dagegen ist die Bestimmung des Kalks nach Vogel viel genauer; die Reaction mit übermangansaurem Kali verläuft sehr gut, nur muss man die Lösung des oxalsauren Kalks vor der

Titrirung ein wenig erwärmen*). Da aber die Chamäleonlösung durch alle organische Stoffe sehr leicht zersetzt wird, so muss man unter allen Umständen den Harn vor der Fällung mit Ammon filtriren, um alle schleimigen Theile möglichst zu entfernen, und doch ist man nie ganz sicher, ob nicht organische Stoffe zugleich mit dem oxalsauren Kalk niedergefallen sind, die eine Ungenauigkeit der Bestimmung herbeiführen können. — Das jedesmalige Titriren der Chamäleonlösung vor der eigentlichen Kalkbestimmung macht ferner die Methode etwas umständlich.

Da es mir bei meinen Versuchen auf möglichste Genauigkeit ankam, so befolgte ich auch diese Methode nicht, sondern zog es vor folgenden Weg einzuschlagen, der wenigstens von erheblichen Fehlerquellen frei ist und auch in der Ausführung keine besonderen Schwierigkeiten hat, wenigstens für den nicht, der nur einige Uebung in chemischen Arbeiten hat.

Der Harn wird genau von 24 Stunden gesammelt, gemischt, gemessen, und ein Theil davon filtrirt. 200 C. C. versetzt man darauf mit Ammon bis ein starker Niederschlag entstanden ist, bringt denselben durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure eben wieder zum Verschwinden und fällt aus der so vorbereiteten Flüssigkeit den Kalk mit oxalsaurem Ammon. Nach einigen Stunden wird der oxalsaure Kalk sich vollkommen abgesetzt haben, und die überstehende Flüssigkeit absolut klar geworden sein, so dass man sie bequem mit einem Heber abziehen kann, was, wenn es ohne jeden Verlust geschehen kann, dem langsamen Filtriren immer vorzuziehen ist. Den oxalsauren Kalk sammelt man darauf auf ein kleines kalkfreies Filter, wäscht aus, trocknet und glüht ihn in einem Platintiegel, bis die Kohle vollkommen verbrannt ist. Den Inhalt des Tiegels bringt man mit Vorsicht in ein kleines Kölbchen, setzt 10 C. C. einer titrirten Salzsäure zu, von der jeder C. C. 10 Milligrm. Kalk oder 18,49 Milligrm. $3CaOPO_5$ ent-

*) Im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche, die mit reinem oxalsauren Salz ausgeführt wurden, haben sehr genaue, von der Gewichtsanalyse kaum abweichende Resultate geliefert.

spricht, erwärmt bis zur Lösung und titrirt nun, nach Zusatz von Lakmustinktur, mit einer gleichwerthigen Natronlauge den nicht gesättigten Theil der Salzsäure zurück. Aus den gesättigten C. C. der Säure berechnet sich nun leicht die Menge $3CaO,PO_5$ in 200 C. C. Harn und daraus die dem Harn von 24 Stunden entsprechende Quantität. — Diese Methode ist gut, sie giebt genaue übereinstimmende Resultate, wovon ich mich nicht allein durch eine Reihe Doppelanalysen von Harn, sondern auch durch vergleichende Gewichtsanalysen mit reinem phosphorsauren Kalk überzeugt habe.

Andere 200 C. C. des filtrirten Harns fällt man mit Ammon und lässt mehrere Stunden zur vollständigen Ausscheidung und Absetzung der gesammten Erdphosphate stehen. Mit einem Heber zieht man darauf, wenn es angeht, die Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag auf einem Filter von bestimmtem Aschengehalt, wäscht mit Wasser, dem $^1/_4$ Ammon zugesetzt ist, aus, trocknet, glüht und wägt. — Der so durch Ammon entstandene Niederschlag enthält jedoch immer organische Substanzen, namentlich Harnsäure, beigemischt, die beim Glühen eine schwer zu verbrennende Kohle geben. Ich habe daher bei dieser Operation folgenden Weg eingeschlagen: Nachdem das Filter möglichst vollständig von dem Niederschlage befreit ist, wickelt man es zusammen, dreht einen dünnen Platindraht spiralförmig darum und verbrennt es frei in dem oberen sauerstoffreichen Kegel der Flamme. Die Operation wird dadurch bedeutend erleichtert und abgekürzt; die Asche wird in sehr kurzer Zeit vollkommen rein und weiss. (Das Verfahren rührt von Bunsen her.) — Auf die im Tiegel befindlichen Erdphosphate legt man darauf ein kleines Stückchen salpetersaures Ammon, befeuchtet mit einem Tropfen Wasser, trocknet, erhitzt zuerst ganz gelinde und zuletzt zum heftigsten Glühen. Die Kohle verschwindet vollständig und blendend weiss erhält man so die gesammte Menge der Erdphosphate. Zieht man von der durch diese zweite Operation erhaltenen Menge, die gefundene Quantität des phosphorsauren Kalks ab, so ergiebt sich der Gehalt der 200 C. C. Harn an pyro-

phosphorsaurer Magnesia, aus der sich nun leicht die 24 Stunden entsprechende Menge berechnen lässt. — Nach dieser Methode sind alle meine Bestimmungen ausgeführt.

Folgende Fragen schienen mir nun der Beantwortung werth:

1. Stehen im normalen Zustande die täglich mit dem Harn entleerten Mengen von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia in einem einigermassen bestimmten Verhältnisse zu einander, oder sind die relativen Mengen beider solchen Schwankungen unterworfen, dass sich eine irgendwie bestimmte Proportion nicht ergiebt?

2. Welche Mengen von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia werden bei gewöhnlichen Lebensverhältnissen, von verschiedenen gesunden Menschen innerhalb 24 Stunden entleert?

3. Bringen eingenommene Kalksalze eine Vermehrung der normalen Menge der Erdphosphate hervor oder nicht und ist ersteres der Fall, wie gross ist ihr Einfluss?

Zur Beantwortung der ersten Frage: „Stehen die im normalen Zustande täglich entleerten Mengen von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia in einem einigermassen bestimmten Verhältniss zu einander", wurden zunächst folgende Bestimmungen gemacht:

1. 2—3 Liter Harn von 4 Personen wurden filtrirt mit Ammon gefällt, der entstandene Niederschlag nach 12 Stunden abfiltrirt, mit ammonhaltigem Wasser gewaschen und mit salpetersaurem Ammon geglüht. 1,198 Grm. der so vollkommen weiss erhaltenen Erdphosphate wurden der Analyse unterworfen. Dieselben wurden in starker Salpetersäure in der Hitze gelöst, der Kalk darauf aus essigsaurer Lösung als oxalsaurer gefällt und als kohlensaurer gewogen; die Magnesia wurde aus der vom Kalk befreiten Flüssigkeit mit Ammon unter Zusatz von etwas phosphorsaurem Natron niedergeschlagen und als pyrophosphorsaure bestimmt.

Die Analyse ergab 0,3836 Grm. CaO, CO_2 und 0,8036 Grm. $2MgO, PO_5$.

Daraus berechnet sich:

CaO	0,2148
MgO	0,2888
PO_5	0,6944
	1,1980

Die Zusammensetzung der durch Ammon gefällten Erdphosphate ist demnach:

$3CaO,PO_5$	31,60
$2MgO,PO_5$	67,07
	98,67

2. Eine zweite Analyse wozu der gemischte Harn von etwa 20—30 Menschen genommen wurde gab folgendes Resultat:

$3CaO,PO_5$	32,66
$2MgO,PO_5$	67,34
	100,00

3. Bei 4 Personen hatten die Erdphosphate im Durchschnitt von acht 24stündigen Bestimmungen, folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Durchschnitt.
$3CaO,PO_5$	31,76	30,95	33,81	34,52	32,76
$2MgO,PO_5$	68,24	69,05	66,19	65,48	67,24

Lehmann sagt in seiner physiologischen Chemie Bd. II, p. 351:

„Im gesunden Menschenharn fand Kletzinsky das Verhältniss vom phosphorsauren Kalk zur phosphorsauren Magnesia durchschnittlich wie 67,35 : 32,65 p. C.

Es ist wohl anzunehmen, dass hier eine Versetzung stattgefunden hat, denn nur in diesem Falle stimmen Kletzinsky's Bestimmungen mit den meinigen überein.

	Neubauer.			Kletzinsky.
$2MgO,PO_5$	67,07	67,34	67,24	67,35
$3CaO,PO_5$	31,60	32,66	32,76	32,65

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich also, dass durchschnittlich auf 1 Th. phosphorsaurer Kalk nahehin 2 Th. phosphorsaure Magnesia oder auf 1 Aeq. $3CaO,PO_5$ nahehin 3 Aeq. $2MgO,PO_5$ ausgeschieden werden.

Zur Beantwortung der zweiten Frage: „Welche Mengen von phosphorsaurer Magnesia werden in gewöhnlichen Lebensverhältnissen, von verschiedenen gesunden Menschen innerhalb 24 Stunden entleert," wurden tägliche Bestim-

mungen an 4 Personen, die im Alter von 20—25 Jahren standen, vorgenommen. Alle 4 Personen, Männer, waren gesund oder standen wenigstens dem Zustande vollkommener Gesundheit sehr nahe. Die Lebensweise und Beschäftigung war bei allen eine ähnliche oder fast gleiche; die Nahrung ebenfalls eine gleiche, gemischt aber ziemlich proteïnreich. Ich will, damit die Schwankungen deutlich vorliegen, die einzelnen Bestimmungen von jedem hier folgen lassen.

1. *Beobachtungen an C. N.*

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO,PO_5$.	$2MgO,PO_5$.	Verhältniss.
1200	0,9570	0,2478	0,7092	1 : 2,9
1450	0,9033	0,3150	0,5883	1 : 1,8
1350	1,1380	0,3244	0,8136	1 : 2,5
1370	0,8220	0,2660	0,5560	1 : 2,08
1500	0,9000	0,2981	0,6019	1 : 2
1150	0,9090	0,3190	0,5900	1 : 1,6
1320	1,0572	0,3539	0,7033	1 : 2
		Gesammtmenge in 7 Tagen.		
9340	6,6865	2,1242	4,5623	1 : 2,1
		In 24 Stunden.		
1335	0,9552	0,3034	0,6518	1 : 2,1
		Maximum in 24 Stunden.		
1450	1,1380	0,3539	0,8136	
		Minimum in 24 Stunden.		
1150	0,8220	0,2478	0,5560	

Durchschnittliche procentische Zusammensetzung:

$3CaO,PO_5$	31,76
$2MgO,PO_5$	68,24

In einer 8 Monate früher ausgeführten 14tägigen Versuchsreihe wurden durchschnittlich innerhalb 24 Stunden entleert: 1413 C. C. Harn 1,030 Grm. Erdphosphate und zwar 0,327 Grm. $3CaO,PO_5$ und 0,703 Grm. phosphorsaure Magnesia; Resultate, welche mit dem letzteren sehr genau übereinstimmen.

C. N. hat eine Körperlänge von 174 C. M. und eine Respirationsgrösse von 3800 C. C.; sein Körpergewicht beträgt 54,520 Kilogrm. Auf 1 Kilogrm. Körpergewicht würden demnach von C. N. durchschnittlich in 24 Stunden 0,0175 Grm. Erdphosphate und zwar 0,00557 Grm. phos-

phorsaurer Kalk und 0,01154 Grm. phosphorsaure Magnesia mit einer Harnmenge von 24,5 C. C. entleert. Auf 1 C. M. Körperlänge dagegen kommt in 7,67 C. C. Harn, 0,00549 Grm. Erdphosphate und zwar 0,00174 Grm. phosphorsaurer Kalk und 0,00375 Grm. phosphorsaure Magnesia.

Reduciren wir die durchschnittlich in 24 Stunden entleerten Mengen auf Medicinalgewicht, so kommen auf 46,5 Unzen Harn 15,10 Gran Erdphosphate; auf eine Unze Harn demnach 0,32 Gran.

2. *Beobachtungen an V. M.*

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.	Verhältniss.
1600	1,053	0,281	0·772	1 : 2,7
1500	1,039	0,277	0,762	1 : 2,7
1400	0,960	0,316	0,644	1 : 2
1900	0,888	0,306	0,582	1 : 1,9
1640	0,829	0,288	0,541	1 : 1,8
1750	0,802	0,242	0.560	1 : 2,3
1300	0,804	0,260	0,544	1 : 2
		Gesammtmenge in 7 Tagen.		
11090	6,375	1,970	4,405	
		In 24 Stunden.		
1584	0,911	0,282	0,629	1 : 2,2
		Maximum in 24 Stunden.		
1900	1,053	0,316	0,772	
		Minimum in 24 Stunden.		
1300	0,802	0,242	0,541	

Durchschnittliche procentische Zusammensetzung:

$3CaO, PO_5$	30,95
$2MgO, PO_5$	69,05

V. M. hat eine Körperlänge von 174 C. M. und eine Respirationsgrösse von 4000 C. C., sein Körpergewicht beträgt 71,400 Kilogrm. Auf ein Kilogrm. Körpergewicht werden demnach von V. M. durchschnittlich in 24 Stunden 0,0127 Grm. Erdphosphate, und zwar 0,004 Grm. phosphorsaurer Kalk und 0,0087 Grm. phosphorsaure Magnesia mit einer Harnmenge von 22,2 C. C. entleert. Auf 1 C. M. Körperlänge dagegen kommen 9,10 C. C. Harn mit 0,00523 Grm. Erdphosphate, und zwar 0,00162 Grm. phosphorsaurer Kalk und 0,00359 Grm. phosphorsaure Magnesia.

Reduciren wir die durchschnittlich in 24 Stunden entleerten Mengen auf Medicinalgewicht, so kommen bei V. M. auf 52,8 Unzen Harn, 14,58 Gran Erdphosphate, auf eine Unze demnach 0,276 Gran.

3. *Beobachtungen von F. S.*

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO,PO_5$.	$2MgO,PO_5$.	Verhältniss.
1240	1,008	0,309	0,699	1 : 2,2
1100	0,564	0,223	0,341	1 : 1,5
1200	0,813	0,277	0,536	1 : 1,9
1510	0,767	0,260	0,507	1 : 1,9
1550	0,905	0,358	9,547	1 : 1,5
1220	0,703	0,214	0,489	1 : 2,2
1410	0,768	0,228	0,540	1 : 2,3
		Gesammtmenge in 7 Tagen.		
9230	5,528	1,869	3,659	1 : 1,9
		In 24 Stunden.		
1319	0,7897	0,267	0,5227	1 : 1,9
		Maximum in 24 Stunden.		
1550	1,008	0,358	0,699	
		Minimum in 24 Stunden.		
1100	0,564	0,214	0,341	

Durchschnittliche procentische Zusammensetzung:

$3CaO,PO_5$	33,81
$2MgO,PO_5$	66,19

F. S. hat eine Körperlänge von 174 C. M. und eine Respirationsgrösse von 3800 C. C., sein Körpergewicht beträgt 57,06 Kilogrm.

Auf ein Kilogrm. Körpergewicht werden demnach von F. S. durchschnittlich in 24 Stunden 0,0138 Grm. Erdphosphate, und zwar 0,0047 Grm. $3CaO,PO_5$ und 0,00917 Grm. $2MgO,PO_5$ mit einer Harnmenge von 23,1 C. C. entleert.

Auf 1 C. M. Körperlänge dagegen kommen 7,60 C. C. Harn mit 0,00454 Grm. Erdphosphate, und zwar 0,00152 Grm. $3CaO,PO_5$ und 0,00302 Grm. $2MgO,PO_5$.

Reduciren wir die durschnittlich in 24 Stunden entleerten Mengen auf Medicinalgewicht, so kommen bei F. S. auf 43,97 Unzen Harn 12,63 Gran Erdphosphate, auf eine Unze also 0,288 Gran.

4. Beobachtungen an G. B.

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.	Verhältniss.
1400	1,0512	0,336	0,7152	1 : 2,1
1610	1,3541	0,541	0,8130	1 : 1,5
1290	1,0958	0,348	0,7478	1 : 2,1
1040	1,1055	0,312	0,7935	1 : 2,5
1650	0,9207	0,419	0,5017	1 : 1,2
1100	1,1143	0,376	0,7383	1 : 1,9
1290	1,2009	0,375	0,8259	1 : 2,2
		Gesammtmenge von 7 Tagen.		
9380	7,8425	2,707	5,1354	1 : 1,9
		In 24 Stunden.		
1340	1,1204	0,3868	0,7336	1 : 1,9
		Maximum in 24 Stunden.		
1650	1,3541	0,541	0,8259	
		Minimum in 24 Stunden.		
1100	0,9207	0,312	0,5017	

Durchschnittliche procentische Zusammensetzung:

$3CaO, PO_5$	34.52
$2MgD, PO_5$	65,48

G. B. hat eine Körperlänge von 175 C. M. und eine Respirationsgrösse von 3700 C. C., sein Körpergewicht beträgt 70,120 Kilogrm.

Auf 1 Kilogrm. Körpergewicht wurden demnach von G. B. durchschnittlich in 24 Stunden 0,0160 Grm. Erdphosphate, und zwar 0,00552 Grm. $3CaO, PO_5$ und 0,01048 Grm. $2MgO, PO_5$ mit 19,1 C. C. Harn entleert.

Auf 1 C. M. Körperlänge dagegen kommen 7,66 C. C. Harn mit 0,00640 Grm. Erdphosphate, und zwar 0,0221 Grm. $3CaO, PO_5$ und 0,00419 Grm. $2MgO, PO_5$.

Reduciren wir die durchschnittlich in 24 Stunden entleerten Mengen auf Medicinalgewicht, so kommen bei G. B. auf 44,7 Unzen Harn 17.92 Gran Erdphosphate, auf eine Unze demnach 0,401 Gran.

Der besseren Uebersicht wegen mögen die Hauptres- dieser 4 Versuchsreihen hier zusammengestellt

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
		Gesammtmenge in 7 Tagen.		
C. N.	9340	6,6865	2,1242	4,5623
G. B.	9380	7,8425	2,707	5,1354
F. S.	9230	5,5280	1,869	3,659
V. M.	11090	6,3750	1,970	4,405
		In 24 Stunden.		
C. N.	1335	0,9552	0,3034	0,6518
G. B.	1340	1,1204	0,3868	0,7336
F. S.	1319	0,7897	0,2670	0,5227
V. M.	1584	0,9110	0,2820	0,6290
		Maximum in 24 Stunden.		
C. N.	1450	1,138	0,354	0,8136
G. B.	1650	1,354	0,541	0,826
F. S.	1550	1,008	0,358	0,699
V. M.	1900	1,053	0,316	0,772
		Minimum in 24 Stunden.		
C. N.	1150	0,8220	0,248	0,556
G. B.	1100	0,9207	0,312	0,502
F. S.	1100	0,564	0,214	0,341
V. M.	1300	0,802	0,242	0,541

Zusammenstellung der Berechnungen auf Körpergewicht und Körperlänge.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.

Auf 1 Kilogrm. Mensch wurden in 24 Stunden entleert:

	C. C.			
C. N.	24,5	0,0175	0,00557	0,01154
G. B.	19,1	0,0160	0,00552	0,01048
F. S.	23,1	0,0138	0.00470	0,00917
V. M.	22,2	0,0127	0,00400	0,00870

Im Durchschnitt ergiebt sich also, dass von 1 Kilogrm. Mensch in 24 Stunden entleert werden:

22,3	0,0150	0,00495	0,00998

Dies macht auf das mittlere Körpergewicht eines erwachsenen Mannes (= 67 Kilogrm., das Mittel von 3000 Wägungen erwachsener Männer von 15—50 Jahren nach Hutchinson) folgende Grössen für 24 Stunden:

1494	1,005	0,3317	0,6688

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO.PO_5$.	$2MgO,PO_5$.

Auf 1 C. M. Körperlänge wurden in 24 Stunden entleert:

	C. C.			
C. N.	7,67	0,00549	0,00174	0,00375
G. G.	7,66	0,00640	0,00221	0,00419
F. S.	7,60	0,00454	0,00152	0,00302
V. M.	9,10	0,00523	0,00162	0,00359

Im Durchschnitt wird demnach auf ein Centimeter Körperlänge in 24 Stunden entleert:

8,01	0,00541	0,00177	0,00364

Als gesammtes Durchschnittsresultat sämmtlicher Bestimmungen stellt sich nun folgendes heraus:

Von einem Manne von 20—25 Jahren werden, im Durchschnitt von 28 Bestimmungen an 4 Personen, die dem Zustande vollkommener Gesundheit sehr nahe standen, innerhalb 24 Stunden mit 1395 C. C. Harn 0,9441 Grm. Erdphosphate entleert, und zwar 0,3098 Grm. phosphorsaurer Kalk und 0,6343 Grm. phosphorsaure Magnesia.

Das durchschnittliche Maximum betrug innerhalb 24 Stunden 1,138 Grm. Erdphosphate, und zwar 0,3923 Grm. $3CaO,PO_5$ und 0,7776 Grm. $2MgO,PO_5$; das durchschnittliche Minimum in 24 Stunden dagegen 0,7772 Grm. Erdphosphate, und zwar 0,2539 Grm. $3CaO,PO_5$ und 0,4849 Grm. $2MgO,PO_5$.

Mit diesen Resultaten stimmen die Beobachtungen Lehmann's ziemlich genau überein, während die von Lecanu beträchtlich abweichen.

	Lehmann.	Neubauer.		
		Maximum.	Minimum.	Durchschnitt.
Erdphosphate in 24 Stunden.	1,093	1.138	0,777	0,9441

Lecanu dagegen fand Schwankungen von 0,029 bis 1,960 Grm.

Reduciren wir diese Durchschnittszahlen auf Medicinalgewicht, so ergiebt sich in 24 Stunden auf 46,5 Unzen Harn 15,10 Gran Erdphosphate, und zwar 4,8 Gran $3CaO,PO_5$ und 10,3 Gran $2MgO,PO_5$. Das macht auf eine Unze Harn durchschnittlich in 24 Stunden 0,324 Gran Erdphosphate, und zwar 0,103 Gran $3CaO,PO_5$ und 0,221 Gran

$2MgO, PO_5$. — Ich habe diese Berechnung ausgeführt, um eine Parallele zwischen meinen und den von Beneke erhaltenen Resultaten ziehen zu können. In seinem Schriftchen „Zur Physiologie und Pathologie des phosphorsauren und oxalsauren Kalkes" setzt Beneke die Quantität der Erdphosphate, die bei möglichst vollkommener Gesundheit mit einer Unze Harn entleert werden zwischen 0,20 und 0,35 Gran. Beneke bediente sich zu seinen Bestimmungen einer ganz anderen Methode wie ich und dennoch stimmen seine Beobachtungen ziemlich gut mit den meinigen überein. Während Beneke 0,35 Gran Erdphosphate in einer Unze Harn als diejenige Menge bezeichnet, die mit vollkommener Gesundheit verträglich zu sein scheint, fand ich im Durchschnitt von 28 Bestimmungen, die ich mit kräftigen jungen Männern ausgeführt habe, in einer Unze Harn 0,324 Gran Erdphosphate, und zwar als Minimum 0,24 Gran als Maximum 0,4 Gran, immerhin eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Vergleichen wir die Quantität der Erdphosphate und das Verhältniss zwischen Kalk und Magnesia im Harn, mit dem Auftreten und der Menge derselben in den Excrementen, dem Blute, dem Fleischsaft etc., so ergeben sich einige nicht unwichtige interessante Beziehungen. — Dass die festen Excremente relativ mehr Magnesia als Kalk enthalten, ist eine alte schon von Berzelius beobachtete Thatsache. Berzelius glaubte, dass in dem Darmcanal mehr Kalk als Magnesia absorbirt werde, da sich eben in den Excrementen weniger Kalk und relativ mehr Magnesia findet als den aufgenommenen Nahrungsmitteln entspricht. Es ist jedoch ersichtlich, dass nach der Natur der Nahrungsstoffe das Verhältniss zwischen Kalk und Magnesia auch Schwankungen unterworfen ist, allein nur in den seltensten Fällen tritt in dem in Wasser oder verdünnter Salpetersäure löslichen Theil der festen Excremente, der Kalk in den Vordergrund, in den meisten bleibt er weit hinter der Magnesia zurück, ja lässt sich oft nur

spurenweise entdecken. Wir verdanken Wehsang*) und Ihring*) sehr schätzbare Untersuchungen über die festen Excremente, die gerade zu dem Resultat geführt haben, dass die Magnesia für immer in überwiegender Menge auftritt. Die von ihnen benutzte Methode ist kurz folgende: Der wasserbadtrockne Koth wurde mit Wasser, dem eine geringe Menge Salpetersäure zugesetzt war, ausgezogen, filtrirt und das Filtrat mit Ammon gefällt. In der Auflösung des durch Ammon gefällten Niederschlags wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammon und die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia approximativ bestimmt. Wehsang zieht aus seinen Untersuchungen unter anderen folgende Schlüsse: Die Quantität der Salze überhaupt in den Fäces ist im Vergleich mit den, in Urin enthaltenen Mengen sehr gering. Der Niederschlag, der sich aus dem schwach sauren Auszug durch Ammon fällen lässt, wechselt in der Menge nach dem Individuum. Im Mittel von 7 Beobachtungen betrug derselbe 41,0 p. M.; das Minimum war 17,3 p. M., das Maximum 69,0 p. M. Dieser Niederschlag enthielt in der Mehrzahl der Fälle Spuren von phosphorsaurem Kalk und Eisen in sehr wechselndem Verhältniss, meist nur Spuren, und besteht seiner Hauptmasse nach aus phosphorsaurer Magnesia. — Krystalle von phosphorsaurer Ammon-Magnesia fanden sich in allen Fällen, wo die Excremente neutral oder alkalisch reagirten.

Ihring fand noch, dass in diarrhoeischen Stühlen die phosphorsauren Erden stark vermehrt sind, jedoch immer mehr Magnesia als Kalk. — Leider haben die beiden Verfasser das Verhältniss zwischen Kalk und Magnesia nur approximativ bestimmt und fehlen uns bis jetzt alle exacten Zahlenangaben darüber.

Im Fleischsafte finden wir durch die freie Säure oder die sauren Salze dieselben Erdphosphate gelöst, daher denn auch die Asche des Fleischsaftes, beim Behandeln mit Wasser, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia in variabler Menge zurücklässt. Wir treffen hier auf ähnliche Verhältnisse wie im Harn, und zwar stellt sich

*) Inaugural-Dissertationen. Giessen 1852—53.

zwischen Kalk und Magnesia eine ähnliche Proportion heraus, wie wir sie im Urin angetroffen haben. Chevreul hat erst wiederum darauf aufmerksam gemacht, dass im Fleische die Bittererde den Kalk überwiege, und Weber giebt das Verhältniss des Kalkphosphats zum Magnesiaphosphat wie 1 : 3 an. — Mit dem in Wasser unlöslichen Theil des Fleisches verhält es sich ähnlich. —

Keller*) fand folgende Verhältnisse.

10 Pfd. Fleisch geben eine Fleischbrühe mit 35,28 Grm. Asche und einen unlöslichen Rückstand mit 7,64 Grm. Asche, so dass von der Asche des ganzen Fleisches (42,92 Grm. = 0,86 p. C.) 82,2 p. C. auf die Fleischbrühe kommen.

Keller fand in in 100 Theilen Asche:

	Brühe.	Rückstand.
$2CaO, PO_5$	3,06	9,34
$2MgO, PO_5$	5,76	16,83
$2Fe_2O_3, PO_5$	0,57	7,97

Berechnen wir nach dieser Analyse den Procentgehalt des Fleisches an Erdphosphaten, so ergiebt sich im Fleischsaft 0,0216 p. C. phosphorsaurer Kalk und 0,0406 p. C. phosphorsaure Magnesia; im Rückstande dagegen 0,0143 p. C. phosphorsaurer Kalk und 0,0257 p. C. phosphorsaure Magnesia. — Demnach ist das Verhältniss des Kalkphosphats zum Magnesiaphosphat im Fleischsaft wie 1 : 1,9, im unlöslichen Rückstande wie 1 : 1,8. Im Harn haben wir ein fast gleiches Verhältniss gefunden und zwar im Durchschnitt 0,068 p. C. Erdphosphate, darin 0,0222 p. C. phosphorsaurer Kalk und 0,0455 p. C. phosphorsaure Magnesia. (Durchschnittliches Verhältniss wie 1 : 2.)

Im Sperma finden wir, der ja überhaupt reich an Phosphaten ist, ebenfalls die Magnesia in überwiegender Menge. (Lehmann, Bd. II, p. 303.) Ein ähnliches Verhältniss zwischen Kalk und Magnesiaphosphat (1 : 2) scheint sich auch im Gehirn zu finden. Breed erhielt aus 100 Th. frischen Gehirn 0,027 Th. Asche und fand darin 1,62 p. C. phosphorsauren Kalk und 3,40 p. C. phosphorsaure Magne-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXX, p. 91.

sia. (Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXIII, p. 124.)

Abweichend davon sind die Resultate der Analysen die v. Bibra mit dem Rückenmark und den Nerven anstellte. 100 Th. frisches Rückenmark gaben 0,35 p. C. Asche und darin fand Bibra einmal 21 p. C. Kalkphosphat und 13,67 p. C. phosphorsaure Magnesia, ein andermal aber nur 16,1 p. C. Kalkphosphat und 7 p. C. Magnesiaphosphat. Nehmen wir von beiden Analysen das Mittel, so enthält das Rückenmark durchschnittlich 0,10 p. C. Phosphate und zwar 0,036 p. C. Magnesiaphosphat und und 0,064 p. C. Kalkphosphat. — In der Asche verschiedener Nerven von Frauen und Männern, fand v. Bibra sehr wechselnde Mengen von Erdphosphaten. In 5 ausgeführten Analysen schwankte der Gehalt an Kalkphosphat zwischen 18 und 26 p. C. und die phosphorsaure Magnesia zwischen 12 und 20 p. C. Durchschnittlich lieferten 100 Th. frischer Nervensubstanz 0,85 Asche und demnach enthalten die Nerven, wenn man das Mittel aus den 5 vorliegenden Analysen nimmt, im Ganzen 0,33 p. C. Erdphosphate und zwar 0,18 p. C. Kalk und 0,15 p. C. Magnesiaphosphat.

Während nun im Fleischsaft etc. durchgängig die phosphorsaure Magnesia in überwiegender Menge auftritt, findet im Blute gerade das umgekehrte Verhältniss statt. Lehmann giebt in seiner physiologischen Chemie Bd. II, p. 131 folgende Uebersicht:

1000 Th. Blutkörperchen enthalten 8,12 Grm. Mineralstoffe (ohne Eisen) und darin finden sich

phosphorsaurer Kalk	0,114 Grm.
phosphorsaure Magnesia	0,073 „

1000 Th. Blutflüssigkeit enthalten 8,55 Grm. Mineralstoffe und darin finden sich:

phosphors. Kalk	0,311 Grm.
„ Magnesia	0,222 „

Neben diesen Mittelzahlen, die zum grössten Theil aus C. Schmidt's Charakteristik der Cholera entnommen sind, mögen die Resultate, die C. Schmidt bei der Ana-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. XCI, p. 15.

lyse des Blutes eines 25jährigen Mannes und einer 30jähr. Frau erhielt, hier ihren Platz finden.

1. *Mann von* 25 *Jahren.* 1000 Th. Blut enthielten 513,04 Grm. Blutzellen und darin:

phosphors. Kalk 0,048 Grm.
„ Magnesia 0,031 „

486,96 Grm. Plasma und darin:

phosphors. Kalk 0,145 Grm.
„ Magnesia 0,106 „

Diese Resultate auf Procente berechnet ergaben 0,033 p. C. Erdphosphate, und zwar 0,0193 p. C. Kalk- und 0,0137 p. C. Magnesiaphosphat für das ganze Blut.

2. *Weib von* 30 *Jahren.* 1000 Th. Blut enthielten 396,24 Grm. Blutzellen mit 0,086 Grm. Erdphosphaten und 603,76 Grm. Plasma mit 0,332 Grm. Erdphosphaten.

Vergleichen wir mit diesen Resultaten die Menge der Phosphate in der Milch, so sehen wir, dass letztere das Blut in seinem Gehalt an Erden weit übertrifft, aber darin dem Blute gleicht, dass auch hier der Kalk vorherrscht. Während in der Blutasche (das Eisen abgerechnet) 1,90 p. C. Kalk und 0,75 p. C. Magnesia im Durchschnitt enthalten sind, fand Weber in der Milchasche 17,34 p. C. Kalk und 2,20 p. C. Magnesia. Die neueste Untersuchung der Frauenmilchasche ist von Wildenstein*); seine Zusammenstellung mit dem Aschengehalt der Kuhmilch, des Blutes etc. mag hier folgen.

	PO_5.	CaO.	MgO.	Gesammte Phosphate	
Frauenmilch	19,11	18,78	0,87	38,76	Wildenstein.
Kuhmilch	29,13	17,31	1,90	48,34	R. Weber.
Kuhmilch	+	+	+	56,52	Haidlen.
Blutzellen	+	+	+	12,65	C. Schmidt.
Blutserum	+	+	+	9,39	C. Schmidt.
Normalblut ohne Eisen	12,33	2,06	1,40	15,79	Verdeil.

Im Durchschnitt von 3 Analysen, die mit Frauenmilch vom 4ten, 9ten und 12ten Tage nach der Geburt ausgeführt wurden, enthielt dieselbe in 1000 Theilen 1,9 Th. Salze, demnach also 0,19 p. C. Legen wir dies zum

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, p. 33.

Grunde, so berechnet sich aus Wildenstein's Analyse folgender Procentgehalt der menschlichen Milch an Kalk, Magnesia und Phosphorsäure:

	p. C.
Kalk	0,0357
Magnesia	0,0016
Phosphorsäure	0,0363
Erdphosphate	0,0736

Pancreassecret und Magensaft sind erst in der neuesten Zeit von C. Schmidt*) untersucht worden. Im Pancreassecret sehen wir ebenfalls die Magnesia zurücktreten. C. Schmidt fand in 1000 Theilen dieser Flüssigkeit, die zu verschiedenen Zeiten aus permanenter Fistel aufgefangen war:

phosphors.	Kalk	0,051	0,1	0,051
„	Magnesia	0,024	0,006	0,005

Im Mittel also 0,07 Kalk- und 0,011 Magnesiaphosphat,

In 1000 Theilen eines anderen Pancreassecretes, das unmittelbar nach der Operation aus temporärer Fistel aufgefangen war, fand Schmidt 0,41 Grm. Kalk- und 0,12 Grm. Magnesiaphosphat.

Der Magensaft, der ebenfalls von C. Schmidt analysirt worden ist, enthielt in 1000 Th. 0,1—0,15 Grm. Erdphosphate.

Jetzt bleiben uns nur noch die Knochen übrig, bei welchen nun die Magnesia ganz ausserordentlich in den Hintergrund tritt, denn während in einem bei 150° getrockneten Knochen 37 — 40 p. C. Kalk enthalten sind, findet man nur 0,56—0,97 p. C. Magnesia (Heintz).

Heintz**) fand in einem bei 150° getrockneten Knochen einer Frau:

CaO	37,89	37,51
MgO	0,57	0,65
PO_5	28,27	28,00

Diese Resultate auf die Knochenerde berechnet ergeben:

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, p. 33.

**) Poggend. Ann. LXXVII, p. 267.

CaO, CO_2	9,06	9,19
$3CaO, PO_5$	85,62	85,83
$3MgO, PO_5$	1,75	1,74

v. Bibra*) fand im Femur eines 58jähr. Mannes:

	Compacte S.	Spongiose S.
$3CaO, PO_5$	58,23	42,82
CaO, CO_2	8,35	19,37
$3MgO, PO_5$	1,03	1,00
Organ. Stoffe	31,47	35,82

Nach Fremy's**) zahlreichen neuen Untersuchungen eigt der Gehalt an phosphorsaurem Kalk in den ausgeldeten Knochen der Wirbelthiere selten über 64 p. C., ihrend der kohlensaure Kalk etwa 10 p. C. beträgt. Das erhältniss zwischen diesen beiden Theilen hat sich als emlich constant herausgestellt und entspricht nahehin em von 1 Aeq. CaO, CO_2 zu 3 Aeq. $3CaO, PO_5$. Die phosiorsaure Magnesia beträgt gegen 2 p. C.

Folgende Zusammenstellung mag einen Ueberblick ber den ungefähren Procentgehalt der verschiedenen örperbestandtheile an Phosphaten geben.

	Gesammte Phosphate.	Kalk-Phosphate.	Magnesia-Phosphate.	
eischbrühe	0,0822	0,0216	0,0406	Keller.
eischrückstand	0,0400	0,0143	0,0257	Keller.
arn	0,0680	0,0222	0,0455	Neubauer.
ickenmark	0,100	0,0640	0,0360	Bibra.
erven	0,330	0,180	0,150	
ut	0,033	0,0193	0,0137	C. Schmidt.
ilch	0,0736	0,068	0,005	Wildenstein.
nochen	66	64	2	Fremy.
ncreas (permanente Fistel)	0,008	0,007	0,001	C. Schmidt.
ncreas (tempor. Fistel)	0,053	0,041	0,012	
agensaft	0,01—0,015	+	+	C. Schmidt.

Im normalen Zustande ist allerdings, wie sich aus einen Versuchen ergeben hat, das Verhältniss zwischen alk- und Magnesiaphosphat im Harn ein ziemlich conantes (1 : 2), allein dass in Krankheiten bedeutende Abeichungen, nicht allein in der Gesammtmenge der Erdhosphate, sondern auch im relativen Verhältniss des

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, p. 160.
**) Pharm. Centralbl. 1855, p. 130, im Auszuge.

phosphorsauren Kalks zur phosphorsauren Magnesia vorkommen, davon habe ich mich durch die Analyse eines diabetischen Harns überzeugt, in dem durchschnittlich mehr Kalk- als Magnesiaphosphat enthalten war. Beneke macht daher mit Recht in seinem Schriftchen „Zur Physiologie und Pathologie des phosphorsauren Kalks" pag. 43 darauf aufmerksam, dass eine genaue Entwickelung der quantitativen Verhältnisse zwischen Kalk und Magnesia in verschiedenen Krankheitsprocessen, die Lösung höchst wichtiger physiologisch-chemischer Fragen zu versprechen scheint.

Es wird nicht uninteressant sein, wenn ich die Resultate dieses diabetischen Harns hier folgen lasse. Der Harn war von einem 6—7jährigen Kinde, welches schon seit 6—8 Monaten mit *Diabetes mellitus* behaftet war. Im Aeussern zeigte dieser Harn, von dem durchschnittlich in 24 Stunden 3000 C. C. entleert wurden, die gewöhnlichen Eigenschaften eines diabetischen. Das specifische Gewicht schwankte zwischen 1,0325—1,0334—1,0400; der Gehalt an Harnstoff betrug im Durchschnitt von mehreren Bestimmungen 0,76 p. C., so dass innerhalb 24 Stunden 22 Grm. entleert wurden. Die Kochsalzmenge betrug 0,297 p. C. und etwa 8,6 Grm. in 24 Stunden.

An Zucker war der Harn sehr reich. Die Bestimmung wurde nach Fehling's Methode mit frisch bereiteter Kupferlösung ausgeführt. 10 C. C. des filtrirten Harns wurden auf 200 C. C. verdünnt und von dieser Flüssigkeit im Durchschnitt 13—14 C. C. zur Reduction von 10 C. C. der Kupferlösung (0,05 Grm. Zucker) verbraucht. Folgende 3 Bestimmungen mögen hier ihren Platz finden:

Harn von 24 Stunden.	Zucker in Procenten.	Zucker in 24 Stunden.
2900 C. C.	7,14	207,1 Grm.
3250 „	7,40	240,5 „
3000 „	6,83	204,9 „

Was nun die Erdphosphate betrifft, so gab eine 9tägige Versuchsreihe folgende Resultate:

n in 24 Stunden. C. C.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
2320	0,835	0,514	0,321
2600	1,698	0,059	0,639
3100	1,233	0,858	6,375
2970	1,173	0,809	0,364
3200	0,880	0,533	0,347
3150	0,677	0,436	0,241
3200	1,376	0,858	0,518
2900	0,870	0,617	0,253
3250	1,154	0,721	0,433
	Gesammtmenge in 9 Tagen.		
26690	9,896	6,405	3,491
	In 24 Stunden.		
2966	1,099	0,711	0,388
	Maximum in 24 Stunden.		
3250	1,698	1,059	0,639
	Minimum in 24 Stunden.		
2320	0,677	0,436	0,241

Stellen wir hierneben die normale Ausscheidung eines achsenen, so wie sie sich aus meinen Bestimmungen eben hat, so sehen wir bedeutende Unterschiede und eichungen.

A. Normale Ausscheidung. B. Ausscheidung bei Diabetes.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
A.	1395	0,9441	0,3098	0,6343
B.	2966	1,099	0,711	0,388

Die Gesammtmenge der von diesem Kinde in 24 Stunden eerten Erdphosphate übersteigt sogar noch die eines achsenen um 0,155 Grm. und während im normalen tande Kalk und Magnesia nahehin im Verhältniss wie entleert werden, sehen wir in unserem Falle von betes die Kalkmenge bedeutend hervortreten und die nesia schwinden, so dass sich ein Verhältniss von k zum Magnesiaphosphat wie 1,86 : 1, also fast gerade ekehrt wie im normalen Zustande, herausstellt. Diese eutenden Abweichungen treten noch gewichtiger hervor, n man bedenkt, dass der Harn eines Kindes im nor- en Zustande verhältnissmässig nur geringe Mengen sphorsaurer Erden enthält. Lehmann fand bei einem haus rhachitischen Kinde von 4 Jahren in 24 Stunden

0,496 Grm. Erdphosphate, ein Gehalt, der schon als ein abnorm vermehrter anzusehen ist, da ein anderes Kind in gleichem Alter und bei gleicher Nahrung nur 0,345 Grm. Phosphate in 24 Stunden entleerte*).

Wir kommen zur Beantwortung der dritten Frage: Bringen eingenommene Kalksalze eine Vermehrung der normalen Menge der Erdphosphate hervor oder nicht, und im ersteren Falle wie gross ist ihr Einfluss?

Ueber diesen Gegenstand sind meines Wissens noch wenig oder gar keine Versuche angestellt. Nur einmal sagt Benecke vom phosphorsauren Kalk: „Man könnte vielleicht vermuthen, dass bei meinen Versuchen durch die innere Darreichung des phosphorsauren Kalks die im Urin ausgeschiedene Quantität desselben vermehrt sei. Diese Vermuthung ist jedoch entschieden falsch. Eben während seiner Anwendung habe ich häufig Urine untersucht und jener Vermuthung entgegengesetzt nicht selten gefunden, dass sich während des Gebrauchs und mit der eintretenden Besserung des Patienten die Quantität der ausgeschiedenen Phosphate absolut vermindert; Beobachtungen, die also jeden Einwurf dieser Art widerlegen." In der schönen Arbeit von Frerichs und Wöhler finden sich über den Uebergang der Kalksalze in den Harn keine Angaben, wahrscheinlich, weil nur quantitativ angestellte Versuche hierüber entscheiden können und sich diese Arbeit nur auf einen qualitativen Nachweis beschränkte. Dagegen ist der löslichen Barytsalze hier Erwähnung gethan und zwar haben die Verfasser gefunden, dass dieselben trotz ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Sulphate, Phosphate und Carbonate doch bei hinlänglich grossen Dosen in den Harn übergehen, ein Umstand, der es allerdings wahrscheinlich macht, dass die verwandten Kalksalze ein ähnliches Verhalten zeigen werden. Ich benutzte zu meinen Versuchen dieselben 4 Personen, mit denen die ersten Bestimmungen ausgeführt wurden und wählte zu den Kalksalzen zwei in Wasser lösliche, Chlorcalcium

*) Lehmann's physiolog. Chemie. Bd. II, p. 350.

d essigsauren Kalk und zwei in Wasser unlösliche, koh-
ısauren und phosphorsauren Kalk. Die Nahrung, Be-
häftigung und der Gesundheitszustand war bei allen 4
ırsonen derselbe wie zur Zeit der ersten Versuchsreihe.
.e Resultate sind folgende.

1. *Versuche mit C. N.*

Abends vor dem Schlafengehen wurde die, einem Grm.
ıosphorsauren Kalk entsprechende Menge Kalk, in der
›rm von Chlorcalcium, mit einem Glase Wasser einge-
›mmen. 9,8 CaO, CO_2 wurden in Salzsäure gelöst, die
›sung auf 100 C. C. verdünnt und davon 10 C. C. ver-
hluckt.

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
1790	1,312	0,466	0,846
1340	0,852	0,335	0,517
1130	1,116	0,371	0,745
1790	1,193	0,464	0,729
1350	0,938	0,393	0,545
1520	1,163	0,478	0,685
1580	0,956	0.307	0,649
1760	0,792	0,358	0,434
1850	0,897	0,393	0,504
	Gesammtmenge in 9 Tagen.		
14110	9,219	3,565	5,654
	In 24 Stunden.		
1568	1,024	0,397	0,627
	Maximum in 24 Stunden.		
1850	1,312	0,478	0,846
	Minimum in 24 Stunden.		
1130	0,852	0,307	0,434

Vergleichen wir diese Ausscheidung mit der normalen,
› ergiebt sich eine verhältnissmässig sehr geringe Ab-
eichung. Ich will der besseren Uebersicht wegen beide
urchschnittsmengen von je 24 Stunden hier zusammen-
ellen.

A. Ausscheidung beim Gebrauch des Chlorcalciums.
B. Normale Ausscheidung.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
A.	1568	1,024	0,397	0,627
B.	1335	0,955	0,303	0,652

Daraus ergiebt sich, dass die Harnmenge in dieser Versuchsreihe um 233 C. C. gestiegen ist. Die Vermehrung der Gesammtmenge der Erdphosphate beträgt 0,069 und zwar fällt sie mehr als ganz auf den Kalk (0,094) während die Magnesia um 0,025 verringert ist.

2. *Versuche mit F. S.*

Abends vor dem Schlafengehen wurde die, einem Gram phosphorsaurem Kalk entsprechende Kalkmenge, in der Form des kohlensauren Salzes, mit einem Glase Wasser eingenommen. 9,8 Grm. CaO, CO_2 wurden mit Wasser fein abgerieben, die Mischung auf 100 C. C. verdünnt und hiervon, nach gründlichem Umschütteln, je 10 C. C. eingenommen.

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
930	0,770	0,223	0,547
1160	0,935	0,278	0,659
1450	1,170	0,294	0,876
1710	1,116	0,466	0,650
1000	0,608	0,268	0,340
1640	0,628	0,303	0,325
1085	0,754	0,268	0,486
1120	0,946	0,331	0,615
1570	1,095	0,362	0,733
	Gesammtmenge in 9 Tagen.		
11665	8,022	2,793	5,231
	In 24 Stunden.		
1296	0,891	0,310	0,581
	Maximum in 24 Stunden.		
1710	1,170	0,466	0,876
	Minimum in 24 Stunden.		
930	0,608	0,223	0,325

Der Vergleich dieser Versuchsreihe mit der normalen giebt folgende Uebersicht:

A. Ausscheidung beim Gebrauch des kohlensauren Kalks.

B. Normale Ausscheidung.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
A.	1296	0,891	0,310	0,581
B.	1319	0,790	0,267	0,522

Hieraus ergiebt sich, dass sich die Harnmenge in dieser Versuchsreihe um 23 C. C. verringert hat, dagegen haben sich die gesammten Phosphate um 0,101 vermehrt und zwar das Kalkphosphat um 0,043, die phosphorsaure Magnesia dagegen um 0,57 Grm.

3. *Versuche mit V. M.*

Abends vor dem Schlafengehen wurde die einem Grm. phosphorsaurem Kalk entsprechende Menge Kalk, in der Form des essigsauren Salzes, eingenommen. 9,8 Grm. CaO, CO_2 wurden in Essigsäure gelöst, die Lösung auf 100 C. C. verdünnt und davon je 10 C. C. verschluckt.

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
1450	0,976	0,254	0,722
1450	1,154	0,334	0,820
1500	1,220	0,298	0,922
2100	1,214	0,389	0,824
1650	0,990	0,244	0,746
1700	1,046	0,283	0,763
1750	1,089	9,339	0,750
1750	1,213	0,387	0,826
1700	1,189	0,385	0,804
	Gesammtmenge in 9 Tagen.		
15050	10,091	2,913	7,177
	In 24 Stunden.		
1672	1,122	0,324	0,798
	Maximum in 24 Stunden.		
2100	1,220	0,389	0,922
	Minimum in 24 Stunden.		
1450	0,976	0,254	0,722

Vergleichen wir diese Ausscheidung mit der normalen, so ergiebt sich ebenfalls eine verhältnissmässig nur geringe Abweichung.

A. Ausscheidung beim Gebrauch des essigsauren Kalks.

B. Normale Ausscheidung.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO. PO_5$.
A.	1672	1,122	0,324	0,798
B.	1584	0,911	0,282	0,629

Hier sehen wir bei einer Vermehrung der Harnmenge um 88 C. C. die gesammten Phosphate um 0,211 Grm. steigen, und zwar beträgt die Vermehrung des phosphorsauren Kalks 0,042 Grm. und die des Magnesiaphosphates 0,169 Grm.

4. *Versuche mit G. B.*

Abends vor dem Schlafengehen wurde ein Grm. phosphorsaurer Kalk mit einem Glase Wasser eingenommen.

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
1015	0,941	0,309	0,632
1150	1,284	0,812	0,472
1530	1,385	0,594	0,791
1300	1,359	0,540	0,819
1280	1,242	0,567	0,675
1820	1,183	0,421	0,762
1250	1,261	0,415	0,846
2150	1,262	0,476	0,786
1300	0,946	0,349	0,597
	Gesammtmenge in 9 Tagen.		
12795	10,863	4,483	6,380
	In 24 Stunden.		
1422	1,207	0,498	0,709
	Maximum in 24 Stunden.		
2150	1,385	0,812	0,819
	Minimum in 24 Stunden.		
1015	0,941	0,309	0,472

Beim Gebrauch des phosphorsauren Salzes ergiebt sich endlich die bedeutendste, obgleich immer noch sehr geringe Abweichung von der normalen Ausscheidung der Kalkphosphate.

A. Ausscheidung beim Gebrauch des phosphorsauren Kalks.

B. Normale Ausscheidung.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
A.	1422	1,207	0,498	0,709
B.	1340	1,120	0,387	0,733

Bei einer Vermehrung der Harnmenge um 82 C. C. sehen wir die Ausscheidung der gesammten Phosphate um 0,087 steigen und während die phosphorsaure Magnesia

um 0,024 gesunken ist, hat der phosphorsaure Kalk eine Vermehrung von 0,111 Grm. in 24 Stunden erlitten.

Um das gesammte Resultat dieser Versuchsreihe besser übersehen zu können, mögen die einzelnen Abweichungen von der normalen Ausscheidung hier noch einmal zusammengestellt werden.

Das Zeichen + bedeutet Vermehrung, — dagegen Verminderung.

Kalksalze.	Harnmenge. C.C.	Gesammte Phosphate.	$3CaO,PO_5$.	$2MgO,PO_5$.
Chlorcalcium	+233	+0,069	+0,094	—0,025
Kohlens. Kalk	— 23	+0,101	+0,043	+0,057
Essigs. Kalk	+ 88	+0,211	+0,042	+0,169
Phosphors. Kalk	+ 82	+0,087	+0,111	—0,024

Bei unserer ersten normalen Versuchsreihe haben wir gefunden, dass von einem gesunden Menschen im Mittel von 28 Bestimmungen innerhalb 24 Stunden 1395 C. C. Harn mit 0,9441 Grm. Erdphosphate entleert werden, und zwar 0,3098 Grm. Kalk- und 0,6343 Grm. Magnesiaphosphat. Stellen wir hierneben nun auch den gesammten Durchschnitt dieser 36 Bestimmungen beim innerlichen Gebrauch der verschiedenen Kalksalze, so bekommen wir folgende Uebersicht:

A. Ausscheidung beim Gebrauch der Kalksalze.
B. Normale Ausscheidung.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO,PO_5$.	$2MgO,PO_5$.
A.	1489	1,061	0,383	0,678
B.	1395	0,944	0,309	0,634

Das Resultat ist also folgendes: Mit einer Vermehrung der Harnmenge um 94 C. C. sehen wir die Gesammtmenge der Erdphosphate um 0,117 Grm. in 24 Stunden steigen und zwar beträgt die Vermehrung des Kalkphosphats 0,074, die der phosphorsauren Magnesia 0,044 Grm. Diese Abweichungen sind so gering, dass es schwer zu entscheiden ist, ob die geringe Vermehrung, die freilich beim Kalk durchgängig gefunden wird, als eine Wirkung der eingenommenen Kalksalze zu betrachten ist oder nicht. Ja es ist sogar wahrscheinlich, dass derartige Differenzen auch bei einer zweiten Reihe normaler Bestimmungen eintreten werden.

Um hierüber wenigstens einigermassen ins Klare zu kommen, wurde 14 Tage nach dem Gebrauch der Kalksalze noch einmal eine sechstägige Beobachtung angestellt, die es allerdings wahrscheinlich machte, dass den Kalksalzen kein Einfluss auf die Vermehrung der Erdphosphate im Harn zugeschrieben werden darf. Lebensweise, Beschäftigung und Nahrung war auch während dieser Versuchsreihe bei allen 4 Personen eine ähnliche oder gleiche, nur war statt der milden Witterung während der ersten Versuchsreihe, jetzt eine strenge Kälte eingetreten. Die Resultate sind folgende:

1. *Versuche mit C. N.*

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
1580	0,948	0,357	0,591
1100	0,960	0,291	0,669
1200	0,771	0,223	0,548
1630	1,219	0,452	0,767
1220	1,006	0,361	0,645
1190	1,011	0,374	0,637
	Gesammtmenge in 6 Tagen.		
7920	5,915	2,058	3,857
	In 24 Stunden.		
1320	0,986	0,343	0,643
	Maximum in 24 Stunden.		
1630	1,219	0,452	0,767
	Minimum in 24 Stunden.		
1100	0,948	0,223	0,548

Stellen wir nun die durchschnittlich während 24 Stunden in den 3 Versuchsreihen entleerten Mengen zusammen, so ergiebt sich folgende Uebersicht:

A. Normale Ausscheidung.

B. Ausscheidung beim Gebrauch des Chlorcalciums.

C. Ausscheidung, 14 Tage nach dem Gebrauch des Kalksalzes.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
A.	1335	0,9552	0,303	0,652
B.	1568	1,024	0,397	0,627
C.	1320	0,986	0,343	0,643

Diese Zahlen liegen so nahe bei einander, dass man wohl schwerlich die geringe Abweichung der 2ten Reihe allein auf Rechnung des eingenommenen Chlorcalciums schreiben kann.

2. *Versuche mit G. B.*

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
1680	1,206	0,419	0,787
1030	1,040	0,309	0,731
1700	1,254	0,424	0,830
1600	1,318	0,472	0,846
1360	1,272	0,427	0,845
1550	1,554	0,616	0,938
	Gesammtmenge in 6 *Tagen.*		
8920	7,644	2,667	4,977
	In 24 *Stunden.*		
1486	1,274	0,445	0,829
	Maximum in 24 *Stunden.*		
1700	1,554	0,616	0,935
	Minimum in 24 *Stunden.*		
1030	1,040	0,309	0,731

Die Zusammenstellung dieser Durchschnittszahlen mit denen der früheren Versuchsreihen giebt folgende Uebersicht:

A. Normale Ausscheidung.

B. Beim Gebrauch des phosphorsauren Kalks.

C. Ausscheidung, 14 Tage nach dem Gebrauch des Kalksalzes.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
A.	1340	1,120	0,387	0,733
B.	1422	1,207	0,498	0,709
C.	1486	1,274	0,445	0,827

3. *Versuche mit F. S.*

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
1350	0,328	0,150	0,178
1850	0,717	0,274	0,443
1350	0,689	0,262	0,427
1930	0,912	0,410	0,502
1500	0,559	0,180	0,379
	Gesammtmenge in 5 *Tagen.*		
7980	3,205	1,276	1,926

	In 24 Stunden.		
1596	0,641	0,255	0,386
	Maximum in 24 Stunden.		
1950	0,912	0,410	0,502
	Minimum in 24 Stunden.		
1350	0,328	0,150	0,178

In dieser Versuchsreihe sehen wir die bedeutendsten Abweichungen, die bis jetzt vorgekommen sind. Die Gesammtmenge der Phosphate sinkt hier einmal auf 0,328 Grm. in 24 Stunden, eine Erscheinung, die wir wohl mit Recht als eine abnorme bezeichnen können, obgleich wir bei F. S. immer eine geringere Ausscheidung, als bei den übrigen Personen wahrgenommen haben.

Die Zusammenstellung dieser Durchschnittszahlen mit den früheren giebt folgende Uebersicht:

A. Normale Ausscheidung.
B. Beim Gebrauch des kohlensauren Kalks.
C. Nach dem Gebrauch des Kalksalzes.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
A.	1319	0,789	0,267	0,523
B.	1296	0,891	0,310	0,581
C.	1596	0,641	0,255	0,386

4. Versuche mit V. M.

Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
1550	1,012	0,386	0,626
1400	0,949	0,284	0,665
2330	1,042	0,409	0,633
2200	1,227	0,508	0,719
1900	1,278	0,614	0,664
1800	1,368	0,500	0,868
	Gesammtmenge in 6 Tagen.		
11180	6,876	2,701	4,178
	In 24 Stunden.		
1863	1,146	0,450	0,696
	Maximum in 24 Stunden.		
2330	1,368	0,614	0,868
	Minimum in 24 Stunden.		
1400	0,949	0,284	0,626

Die Zusammenstellung dieser Durchschnittszahlen mit den früheren giebt folgende Uebersicht:

A. Normale Ausscheidung.

B. Ausscheidung beim Gebrauch des essigsauren Kalks.

C. Ausscheidung, 14 Tage nach dem Gebrauch des Kalksalzes.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO, PO_5$.	$2MgO, PO_5$.
A.	1584	0,911	0,282	0,629
B.	1672	1,122	0,324	0,798
C.	1863	1,146	0,450	0,698

Können wir nun annehmen, dass 14 Tage nach dem innerlichen Gebrauch der Kalksalze dieselben wieder vollkommen aus dem Körper entfernt sind, eine Frage, die allerdings schwer zu beantworten ist, so zeigt uns diese letzte Versuchsreihe, dass auch zwischen zwei zu verschiedenen Zeiten angestellten normalen Versuchsreihen ziemliche Schwankungen vorkommen können. Sie macht es ferner sehr wahrscheinlich, dass eingenommene Kalksalze nicht, oder nur in sehr geringer Menge in den Harn übergehen und den Gehalt desselben an Erdphosphaten vermehren. Werfen wir einen Blick auf die Zusammenstellung sämmtlicher 3 Versuchsreihen bei den verschiedenen Personen, so sehen wir, dass die Differenzen zwischen A. und B. durchschnittlich nicht viel grösser sind, als wie zwischen A. und C., ja selbst in einem Falle bei V. M. finden wir, dass der Kalkgehalt von C. selbst den von B. noch übersteigt.

Um dem Leser die Uebersicht der gesammten Resultate dieser Untersuchung zu erleichtern, stelle ich sämmtliche Mittelzahlen der 4 Personen, wie sie sich aus den drei Versuchsreihen ergeben haben, hier zusammen.

A. Normale Ausscheidung. Mittel von 4 Personen.

B. Mittlere Ausscheidung beim Gebrauch verschiedener Kalksalze.

C. Mittlere Ausscheiduug, 14 Tage nach dem Gebrauch der Kalksalze.

	Harnmenge.	Gesammte Phosphate.	$3CaO,PO_5$.	$2MgO,PO_5$.	Verhältn.
		Mittlerer Durchschnitt in 24 Stunden.			
A.	1395	0,944	0,310	0,634	1 : 2
B.	1489	1,061	0,383	0,678	1 : 1,8
C.	1566	1,012	0,373	0,639	1 : 1,7
		Mittleres Maximum in 24 Stunden.			
A.	1637	1,138	0,392	0,777	1 : 2
B.	1952	1,274	0,538	0,866	1 : 1,6
C.	1902	1,263	0,523	0,769	1 : 1,4
		Mittleres Minimum in 24 Stunden.			
A.	1162	0,777	0,254	0,485	1 : 2
B.	1131	0,844	0,273	0,488	1 : 1,8
C.	1303	0,816	0,241	0,521	1 : 2

Als Hauptresultate der vorliegenden Arbeit hebe ich schliesslich hervor:

1) Im normalen Zustande werden von einem erwachsenen Menschen von 20 — 25 Jahren, bei gemischter Nahrung, durchschnittlich in 24 Stunden, im Mittel von 52 Beobachtungen, 0,9441 bis 1,012 Grm. Erdphosphate entleert.

Das Maximum betrug im Mittel 1,138 bis 1,263 Grm.: nur einmal wurden 1,554 Grm. in 24 Stunden entleert.

Das Minimum belief sich im Mittel auf 0,8 Grm. und nur einmal wurden 0,328 Grm. von F. S. entleert.

2) Der phosphorsaure Kalk betrug im Durchschnitt von 52 Bestimmungen 0,31 bis 0,37 Grm. Das Maximum war im Mittel 0,39 bis 0,52 Grm., nur einmal wurden 0,616 Grm. von G. B. entleert.

Das Minimum war ziemlich constant 0,25 Grm., nur einmal betrug es bei F. S. 0,15 Grm.

3) Die phosphorsaure Magnesia betrug im Mittel von 52 Beobachtungen 0,64 Grm. Das Minimum war durchschnittlich 0,77, nur einmal wurden 0,938 Grm. entleert. Das Minimum belief sich im Mittel auf 0,5, sank jedoch einmal bei F. S. auf 0,178.

4) Im normalen Zustande werden nahehin durchschnittlich auf 1 Aeq. $3CaO,PO_5$ 3 Aeq. $2MgO,PO_5$ entleert. In 100 Theilen bestehen die gesammten Phosphate durchschnittlich aus 67 p. C. phosphors. Kalk und 33 p. C. phosphorsaurer Magnesia.

5) Eingenommene Kalksalze gehen nicht, oder nur in sehr geringer Menge in den Harn über; die Gesammtmenge der normal ausgeschiedenen Phosphate erleidet dadurch keine erhebliche Vermehrung.

6) In Krankheiten scheint die absolute Menge der Erdphosphate, so wie das relative Verhältniss zwischen Kalk und Magnesiaphosphat sehr von der normalen Ausscheidung abzuweichen.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliessen, ohne den drei Herren für ihre freundliche Mitwirkung meinen besten Dank auszusprechen. Möge die Arbeit nun dazu beitragen, die Aufmerksamkeit der Mediciner, namentlich in Krankheitszuständen, auf diese Stoffe zu richten, möge endlich das Wort Humboldt's im Kosmos: „Der Mensch kann auf die Natur nicht einwirken, sich keine ihrer Kräfte aneignen, wenn er nicht die Naturgesetze, nach Maass- und Zahlenverhältnissen, kennt" auch in der Lehre vom Stoffwechsel, in normalen wie pathologischen Zuständen, zur allgemeinen Anerkennung gelangen.

Wiesbaden, im December 1855.

XIX.

Ueber Rutinsäure und Quercitrin.

Von

Dr. **H. Hlasiwetz.**

(A. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. W. XVII.)

Vor einiger Zeit haben Rochleder und ich eine Notiz über das Vorkommen der Rutinsäure in den Blüthenknospen von *Capparis spinosa* veröffentlicht*). Seitdem hat Stein denselben Körper auch in einem Farbmaterial aus China

*) Dies. Journ. LVI, 99.

aufgefunden*), welches man unter dem Namen „chinesische Gelbbeeren“ in den Handel bringt, und welches derselbe als von einer strauchartigen *Papilionacee* abstammend, erklärt.

Wenn man die Eigenschaften dieser Säure mit denen vergleicht, die in einer sehr sorgfältigen Untersuchung Rigaud von dem Quercitrin**) oder der Quercitronsäure angegeben hat, so ist man überrascht, zu finden, dass sie vollständig dieselben sind, und was die analytischen Resultate angeht, so zeigt ein einfacher Vergleich, dass es sich, sofern sie differiren, nur um eine Differenz im Wassergehalte handelt.

Aus diesem Vergleiche drängt sich mir die Ueberzeugung auf, dass diese Körper geradezu identisch sind, und ich erlaube mir daher die Mittheilungen der verschiedenen Beobachter neben einander zu setzen, um diese Beurtheilung zu erleichtern.

Quercitrin nach Chevreul, Bolley***) und Rigaud.	**Rutinsäure** nach Weiss†), Bornträger††), R. und Hl. und Stein.
Schwefel- bis chromgelber Körper, mikroskopische Krystalle des gradrhombischen Systems. (R.)	Verfilzte kleine Nadeln mit einem Stich ins Schwefelgelbe, wenn sie aus Wasser krystallisirt erhalten wurden; aus Alkohol etwas grössere Krystalle von blassschwefelgelber Farbe. Diese Farbe ist der Substanz eigenthümlich. (R. u. Hl.) Die Farbe ist im getrockneten Zustande blassgelb mit einer geringen Beimischung

*) Programm d. polytechn. Schule zu Dresden, März 1853, und dies. Journ. LVIII, 411.

**) Ann. d. Chem. Bd. XC, S. 283.

***) Ebend. Bd. XXXVII, S. 101.

†) Pharm. Centralblatt 1842, S. 903.

††) Ann. d. Chem. Bd. LIII, S. 385.

von Grün; unter dem Mikroskop bestehen die, aus kochend gesättigter wässriger Lösung sich abscheidenden Theilchen aus sehr feinen vierseitigen Prismen, deren Endflächen man nicht zu erkennen im Stande war. (Stein.)

Krystallinisches blassgrünliches Pulver; es besteht aus concentrisch vereinigten Prismen, die verfilzt zu sein scheinen, und mit sehr spitz aufgesetzten Endflächen versehen sind. Diese Farbe ist ihm offenbar eigenthümlich. (B.)

n 400 Theilen siedendem sser löslich. (Bolley.)
n 425 Theilen siedendem sser löslich. (Rigaud.)

In kaltem Wasser sehr wenig löslich; selbst siedendes löst nur sehr wenig davon auf; beim Abkühlen fällt das Gelöste beinahe gänzlich nieder. (R. u. Hl.)

Fast unlöslich in kaltem sser.

In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser.... etc. wenig oder kaum löslich. (Stein.)

In kaltem Wasser sehr wenig löslich, löslicher in heissem. (B.)

Löslich in 4 — 5 Theilen lkohol. (Bolley.)

Am löslichsten in kochendem Alkohol von 80 p. C. (St.)

Alkohol löst mehr davon als Wasser; die heiss gesättigte Lösung bleibt nach dem Erkalten klar, die Substanz krystallisirt erst nach

	dem Verdunsten des Alkohols heraus.
Wenig löslich in Aether. (R.)	In Aether, selbst in siedendem unlöslich. (B.)
	Aether löst geringe Mengen dieses Körpers. (R. u. Hl.)
	In Aether wenig oder kaum löslich. (St.)
Bei erhöhter Temperatur löslich in Essigsäure. (R.)	In heisser Essigsäure in grosser Menge löslich; beim Erkalten fällt nur ein Theil des Gelösten nieder, der übrige Theil scheidet sich aus, wenn die Essigsäure verdunstet. (R. u. Hl.)
	Die Löslichkeit wird auffallend vergrössert durch Essigsäure. (Stein.)
Sehr leicht löslich in verdünntem Ammoniak und Natronlauge; die Lösung in Ammoniak färbt sich an der Luft dunkler und nimmt zuletzt eine dunkelbraune Farbe an. (R.)	In alkalischen Flüssigkeiten, Kali, Natron, Ammoniak, Kalk oder Barytwasser mit Leichtigkeit löslich. An der Luft stehen gelassen absorbiren diese Lösungen Sauerstoff, und nehmen eine dunkelbraune Farbe an. (R. u. Hl., B. u. St.)
Die wässrige und alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung ohne Niederschlag, welche bis zur 4 bis 5000 fachen Verdünnung noch bemerkbar ist. (R.)	Eisenchlorid bringt in geringen Mengen nur gelblichgrüne Färbung ohne Niederschlag hervor; ähnlich wirkt schwefelsaures Eisenoxydul. (Stein.)
	Eine Lösung der Substanz in Wasser wird von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. (R. u. Hl.)
Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Quercitrin unter	Salpetersäure färbt den Körper in der Kälte gelb,

iger Gasentwicklung von
koxyd und Kohlensäure
Bildung von Oxalsäure.
h stattgefundener Ein-
:ung ist die Flüssigkeit
und hat eine rothbraune
)e. (R.)

ird Quercitrin mit einer,
Auflösung hinlänglichen
ntität Wasser versetzt
zum Sieden erhitzt, so
idet sich auf Zusatz von
ünnter Schwefelsäure
kurzer Zeit ein Körper
viel lebhafter gelber
e in Flocken ab, die bei
:rer Beobachtung aus
:n, kleinen verfilzten Na-
bestehen. (Quercetin
aud's.)
asser, dem etwas Kali
Natron zugesetzt wurde,
das Quercitrin mit Leich-
:it auf, und zwar mit
gelber Farbe.
uf Zusatz von Säure
idet es sich in Flocken
ler ab, indem die Farbe
bei verschwindet. (R.)

beim Erhitzen löst er sich mit rother Farbe unter Gasentwicklung auf. Er kann aus dieser Lösung nicht mehr unverändert erhalten werden. (R. u. Hl.)

Salpetersäure färbt ihn goldgelb, dann dunkeloliven, endlich röthlichbraun.

Die abgedampfte Flüssigkeit lieferte Krystalle von Pikrinsäure und Oxalsäure. (Stein.)

Mit mässig concentrirter Mineralsäure übergossen, färbt sich der Körper augenblicklich citrongelb und löst sich beim Erhitzen mit derselben Farbe. Es scheiden sich dann citrongelbe Flocken aus, die unter dem Mikroskop als sternförmig gruppirte Prismen erscheinen.

Löst man die durch Säure erhaltenen dunkelgelben Krystalle in Ammoniakflüssigkeit und scheidet durch eine verdünnte Säure die Substanz wieder ab, so erscheint sie wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, die sie vor der Behandlung mit Säuren besessen hatte.

Dieses Gelbwerden scheint auf einer Wasserentziehung zu beruhen. (R. u. Hl.)

Die von dem Quercitrin abfiltrirte Flüssigkeit giebt nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt . . . eingedampft, einen süssen Syrup, der die Eigenschaften eines Zuckers hat. (R.)

Das Quercitrin schmilzt bei der trocknen Destillation, wird dunkel gefärbt und grösstentheils zerstört. Im Rückstande bleibt eine lockere Kohle, während man in der Vorlage eine geringe Menge eines, von den gewöhnlichen Produkten der trocknen Destillation, wie brenzliche Oele, begleitetes Sublimat erhält. (R.) (Chevr.)

Der Caramelgeruch, welchen der Stoff beim Erhitzen verbreitet, deutet an, dass dieser Körper eine Zuckerverbindung sei. (Stein.)

Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt auf Zusatz von Aetznatron und Kupferoxydlösung eine Zuckerreaction. (Stein.)

Trocken erhitzt, erhöht sich die gelbe Farbe, indem sie zuerst eine Beimischung von Braun erhält. — — — Findet das Erhitzen in einer Probirröhre Statt, so entwickeln sich gelbe Dämpfe und es bildet sich ein Sublimat, bestehend aus einer dicklichen Flüssigkeit, untermischt mit gelblichen Körnchen. (Stein.)

Wird die Temperatur über den Schmelzpunkt erhöht, so tritt Zersetzung ein, die geschmolzene Masse wird braun, bläht sich auf, und es bleibt eine voluminöse Kohle, während eine geringe Menge flücktiger Produkte überdestillirt.

Wie man sieht, sind diese Angaben so übereinstimmend, dass es nur noch des Beweises der Gleichheit der Zusammensetzung bedarf, um die Identität festzustellen.

Rigaud's Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ ist durch die quantitative Ermittlung des Zuckers so festgestellt, dass sie unumstößlich erscheint.

Theorie und Versuch verhalten sich wie folgt:

	Berechn.	Gef. im Mittel.
C_{36}	53,59	53,39
H_{19}	4,71	5,05
O_{21}	41,70	41,56

Dagegen liessen sich Bolley's Analysen desselben Körpers mit dieser Formel nicht vereinen. Die Rutinsäure hatte den Analytikern ergeben:

	Bornträger.		R. u. Hl.	Stein.		
C	50,34	50,27	50,15	50,94	50,92	50,66
H	5,55	5,54	5,70	5,59	5,52	5,51
O	44,11	44,19	44,15	43,46	43,54	43,81

und darauf hat zuerst Bornträger $C_{12}H_8O_8$ berechnet.

(Bolley nahm für Quercitrin $C_{16}H_9O_{10}$ an, wofür sich fast eben so gut $C_{16}H_{10}O_{10}$ setzen lässt. Es verhält sich aber 12 : 8 wie 16 : 10,06.)

Mehrere Angaben weisen darauf hin, dass dieser Körper mit ungleichen Mengen Wassers erhalten werden kann, worüber schon Bornträger bemerkt:

„Die Langsamkeit, womit sich die Rutinsäure aus „ihren Lösungen wieder absetzt, beruht vielleicht „darauf, dass die Substanz in ihren Auflösungen „eine andere Zusammensetzung hat, als in ihrem „krystallisirten Zustande. Vielleicht enthält sie im „letzteren 1 Atom Wasser mehr, welches sich bei „der Einwirkung des heissen Lösungsmittels von „ihr trennt, aber nachher bei der Krystallisation „ganz allmählich wieder von ihr aufgenommen wird."

Dazu fand Stein für die aus Essigsäure krystallisirte Substanz:

C 53,69
H 4,90
O 41,41

was mit Rigaud's Zahlen vollständig übereinstimmt.

Die wasserhaltige Substanz ist dann: $=$

$C_{36}H_{19}O_{21} + 3HO.$

	Berechnet.		Gefund. im Mittel aller Analysen.
C_{36}	216	50,23	50,54
H_{22}	22	5,34	5,57
O_{24}	192	44,43	43,89
	430	100,00	100,00

Rochleder und ich haben ferner eine Bleiverbindung untersucht, deren empirischen Ausdruck wir damals nach der angenommenen Formel für die Rutinsäure deuteten. Auf die Formel des Quercitrins bezogen, stimmen die gefundenen Procente beinahe noch besser:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{36}	216	28,93	28,75
H_{20}	21	2,67	3,09
O_{22}	176	23,60	23,54
PbO_3	334,5	44,80	44,62
	746,5	100,00	100,00

$$= C_{36}H_{19}O_{21} + 3PbO + HO.$$

Schliesslich sei noch auf die Aehnlichkeit einiger Reactionen des Quercitrins von Rigaud und des *Rhamnoxanthins*, das kürzlich Prof. Buchner beschrieb*), aufmerksam gemacht. Die beiden Körper haben ihre äusseren Eigenschaften, ihre Unlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Aether, die Löslichkeit und Färbung mit Ammoniak, die Geschmacklosigkeit und vielleicht auch das Verhalten beim Erhitzen gemein. Die Angaben über die Färbung mit Schwefelsäure, mit Eisenchlorid, und die Löslichkeit in Aether und Essigsäure sind nicht von beiden der genannten Stoffe bekannt, auch fehlte es Buchner an Material, um sein *Rhamno-xanthin* analysiren zu können. Auf *Rhamno-xanthin* passt ferner grösstentheils die Beschreibung der Euxanthinsäure oder Purreesäure nach Erdmann und Stenhouse, und das Sublimat, dessen Buchner gedenkt, könnte vielleicht *Purrenon* sein. Es wäre gewiss von sehr grossem Interesse, diese Daten vervollständigt zu sehen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 218.

XX.
Ueber das Phloretin.

Von
Prof. Dr. H. Hlasiwetz.

(Aus den Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. XVII.)

Dieser interessante Körper hat sowohl für sich als auch in der Form seiner Zuckerverbindung als Phloridzin schon mehrfach die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen.

Die letzten Mittheilungen hierüber verdanken wir Roser und Strecker*), wovon der letztere aus mehreren dafür vorgeschlagenen Formeln $C_{30}H_{14}O_{10}$ als die richtige bezeichnete.

Eine nähere Deutung dieser Formel ist noch nicht versucht worden. Vermuthet wurde jedoch mehrfach, es möchte das Phloretin eine chemische Aehnlichkeit mit dem Saligenin besitzen, das Phloridzin mit dem Salicin verwandt sein.

Dieser Ansicht widersprach schon in der citirten Abhandlung Strecker; meine in der Absicht angestellten Versuche, durch das Studium der Zersetzungsprodukte dieses Körpers seine eigentliche Natur kennen zu lernen, können, wie ich glaube, es vollkommen beweisen, dass wir es hier mit einem, in eine ganz andere Classe von Verbindungen gehörigen Körper zu thun haben, als der, die auch das Saligenin umschliesst.

Die Zersetzung, die das Phloretin durch kaustische Alkalien erleidet, ist sehr geeignet hierüber aufzuklären. Ich habe durch Behandlung mit Kalilauge zwei neue Substanzen erhalten, eine Säure und einen indifferenten Körper, beide krystallisirt und sonst chemisch wohl charakterisirt, von denen ich in dem Folgenden Gewinnung und Eigenschaften mitzutheilen mir erlaube, die einen

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. LXXIV, S. 178 und 184.

Schluss gestatten auf die wahre Formel des Phloretins sowohl, als auch über den Platz den man diesem Körper wird anweisen müssen.

Phloretin wurde in Kalilauge (1,25 spec. Gew.) gelöst (2 Loth in etwa 400 C. C.) und die gelbe Flüssigkeit in einer Silberschale kochend eingedampft, bis sie dick und breiig wurde und ein anfangendes Schmelzen statthatte. Erhitzt man weiter, so wird die braune Masse lichter und es findet eine tiefer eingreifende Zersetzung statt, die man vermeiden muss, will man an den neuen Produkten nicht Verluste erleiden.

Bis dahin bemerkt man keine Gasentwickelung, und ich habe es zweckmässig befunden, die Einwirkung der Wärme zu unterbrechen, wenn die Masse die erwähnte breiige Consistenz erreicht hatte, zumal mich andere Versuche gelehrt hatten, dass die Zersetzung schon durch blosses anhaltendes Kochen mit der Lauge zu Ende geführt werden kann.

Bei meinen ersten Versuchen zersetzte ich nun die wiederaufgelöste Kalimasse, die eine braune Farbe besitzt, mit verdünnter Schwefelsäure, brachte das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne und zog die rückständige Salzmasse mit Alkohol aus; den Alkohol destillirte ich ab, und behandelte den Rest wieder mit Wasser. Aus dieser Flüssigkeit erhielt ich bei passender Concentration zweierlei Krystalle, davon die einen zuerst anschossen und gelb oder bräunlich gefärbt waren, die letzteren in den Mutterlaugen sich befanden und aus diesen ziemlich farblos krystallisirten. Zuletzt war es aber sehr mühsam durch Krystallisation die beiden Körper zu trennen, Verluste durch das wiederholte Auflösen etc. waren unvermeidlich, die Krystalle mussten mechanisch gesondert werden, und das Missliche aller dieser Umstände veranlasste mich, nachdem ich mir über das Verhalten der neuen Substanzen mehrere Erfahrungen gesammelt hatte, einen andern Weg einzuschlagen, bei dem ich stehen blieb und den ich nunmehr als vollkommen befriedigend empfehlen kann.

Es ist leicht, sich nach der folgenden Methode in

kurzer Zeit eine ansehnliche Menge der beiden merkwürdigen Körper zu verschaffen.

Die breiige, nicht geschmolzene Kalimasse wird in Wasser gelöst und sofort ein Strom Kohlensäure hindurch geleitet, bis das überschüssige Aetzkali in kohlensaures verwandelt ist. Hierauf wird das Ganze im Wasserbade abgedampft, bis es zu erstarren anfängt. Diese noch sehr braune Masse wird nun mit starkem Alkohol 5 bis 6 Mal gut ausgekocht. Der Rückstand (*a*) wird aufbewahrt.

Die rothbraunen filtrirten Tincturen bringt man in ein verschliessbares Gefäss, und setzt so lange Aether hinzu, als man noch eine Ausscheidung bemerkt, wozu meistens etwa das doppelte Volumen des angewandten Weingeistes erforderlich ist.

Auf den Aetherzusatz trüht sich sogleich das Ganze und es sondert sich in zwei Schichten, eine dicke ölige, schwere, die am Boden des Gefässes sich ansammelt, und darüber stehend das anfangs milchige Aetherweingeist-Gemisch.

Ueber Nacht hat es sich ganz geklärt, es wird abgegossen und durch Destillation der Aether wiedergewonnen; hierbei gewinnt man meistens noch eine ganz kleine Menge desselben Körpers, der sich ausgeschieden hatte. Diese gefällte zweite Flüssigkeitsschicht ist nichts anderes als eine sehr concentrirte Lösung des Kalisalzes einer neuen Säure, das sich in Weingeist zwar leicht löst, in Aether aber ganz unlöslich ist und also gefällt wird. (Dass ich es überhaupt auf diese Weise und nicht durch blosses Abdestilliren des Alkohols darstelle, geschieht darum, weil beim langen Sieden sich die Flüssigkeit etwas zersetzt, was man schon an dem Tiefbraunwerden erkennt, und dann ein sehr gefärbtes unreines Produkt giebt.)

Man verdünnt diese Lösung mit etwas Wasser, verjagt durch Kochen die letzten Antheile von Aether und Alkohol, und nachdem sie wieder syrupsdick geworden und erkaltet ist, zersetzt man sie sofort mit Salzsäure bis zur entschieden sauren Reaction.

Alsbald erfüllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen und

nach kurzer Zeit ist sie zu einem Krystallbrei erstarrt, der die Säure mit etwas Chlorkalium gemischt enthält.

Das Ganze lässt man auf einem Filter abtropfen, presst es zwischen Papier und trennt nun die Säure von dem Chlorkalium durch Ausziehen mit starkem Alkohol.

Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schiessen starke prismatische Krystalle an, die wiederholt umkrystallisirt werden. Am besten ist es, das Umkrystallisiren aus Wasser vorzunehmen. worin sie etwas weniger löslich sind als in Alkohol.

Es war oft gar nicht nothwendig Entfärbungsmittel anzuwenden, denn nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren waren sie meist vollkommen farblos.

Aber es kann sein, dass man beim langsamen Krystallisiren einige Krystalle anderer Art bemerkt, die sich in der Regel durch ihre dunkle Färbung verrathen, die einer zweiten Substanz angehören, deren Gewinnung ich sogleich beschreiben werde.

In diesem Falle bringt man die Lösung durch Verdampfen zu stärkerer Concentration und stört die Krystallisation durch Umrühren bis zum Erkalten der Masse. Der andere Körper bleibt in der Mutterlauge. Den Krystallbrei presst man schnell zwischen Papier ab und krystallisirt dann um. Die so gereinigte Substanz ist, wie bemerkt eine Säure, die ich als *Phloretinsäure* weiter abhandeln werde.

Der Kalirückstand (*a*) von den Auskochungen mit Alkohol enthält nun noch die grösste Menge eines anderen Körpers, der gleichzeitig gebildet wurde, der keine sauren Eigenschaften hat. Obwohl er im reinen Zustande in Alkohol leicht löslich ist, so geht er doch mit kohlensauren Alkalien eine Verbindung ein, die diesem Lösungsmittel widersteht, denn nur ganz kleine Mengen desselben finden sich bei dem phloretinsauren Kali.

Die Hauptmenge desselben erhält man erst, wenn man die mit Weingeist erschöpfte Kalimasse mit einer stärkeren Säure zersetzt.

Zu dem Ende wird sie in Wasser gelöst und bis zur

entschieden sauren Reaction verdünnte Schwefelsäure hinzugetropft.

Man kann sofort, ohne von dem herausfallenden schwefelsauren Kali abzufiltriren, alles auf dem Wasserbade zur Trockne bringen und die Salzmasse mit starkem Alkohol oder besser mit Aetheralkohol auskochen, bis sie vollständig weiss erscheint.

Die alkoholischen Flüssigkeiten destillirt man wieder ab, verjagt aus dem mit Wasser verdünnten Rückstand den Rest des Weingeistes durch Kochen und lässt nun krystallisiren. Sehr bald nach dem Erkalten wird man eine reichliche Krystallisation eines noch stark gefärbten Körpers finden, dessen hervorstechendste Eigenschaft ist, dass er sehr süss schmeckt, wesshalb er bis auf Weiteres *Phloroglucin* genannt sein mag.

Die Mutterlaugen geben bei neuem Verdampfen noch ansehnliche Mengen desselben.

Ausser diesen beiden Körpern bildet sich bei der angeführten Zersetzung des Ploretins kein weiteres Produkt. Ich habe mich davon mit grosser Sorgfalt zu überzeugen gesucht, und die Versuche vielfach und in verschiedener Weise wiederholt. Das Detail derselben übergehe ich jedoch, denn sie laufen schliesslich in das vorstehende Verfahren zusammen.

Phloretinsäure.

Ich glaube dem ersten der beiden Körper keinen passenderen Namen geben zu können, wenn gleich unter diesem bis jetzt meistens ein stickstoffhaltiger amorpher brauner Körper verstanden wird, den Stass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phloridzin dargestellt hat, und für den doch im Grunde dieser Name nicht ganz bezeichnend ist. Dass er aber ein Nitrosubstitut der neuen Säure ist, die ich beschreiben will, bezweifle ich mit Grund: seine Zusammensetzung gestattet wenigstens keine solche Beziehung zu derselben.

Die reine Phloretinsäure krystallisirt aus Wasser in schönen, oft zolllangen glänzenden zerbrechlichen Prismen, die meistens sternförmig gruppirt sind. Aus Alkohol

werden dieselben stärker erhalten; am schönsten aber aus Aether, worin die Säure am löslichsten ist. Wenn die ätherische Lösung durch freiwilliges Verdunsten syrupdick geworden ist, so erhält man bei grösseren Mengen Substanz, Krystalle von mehr als Zolllänge und bis nahezu $^1/_2$ Zoll Dicke. Sie halten sich an der Luft unverändert und reagiren stark sauer. Ihr Geschmack ist etwas herb, säuerlich adstringirend.

Ihre wässerige Lösung zersetzt kohlensaure Salze leicht und giebt nur mit Bleiessig, salpetersaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul Niederschläge. Die beiden letzteren sind krystallinisch.

Eisenchlorid färbt dieselbe grün.

Mit Ammoniak versetzt und mit Luft geschüttelt, färbt sie sich roth. Silbersalpeter wird auf Zusatz von etwas Ammoniak beim Erwärmen reducirt. Bleichkalklösung färbt sie vorübergehend rothbraun.

In kalter Salzsäure ist sie unlöslich, die erhitzte Lösung bräunt sich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie, schwach erwärmt, farblos, beim weiteren Erhitzen wird die Flüssigkeit grünbraun. Braunstein bewirkt keine Farbenveränderung.

In Salpetersäure ist sie sogleich mit rothbrauner Farbe löslich. Die wässerige Lösung kann ohne bemerkbare Zersetzung anhaltend gekocht werden. Zerrieben, mit Wasser befeuchtet und in einer Ammoniak-Atmosphäre stehen gelassen, zerfliesst sie und wird gelbroth. Die Phloretinsäure erleidet weder beim Trocknen bei 100°, noch beim Schmelzen einen Gewichtsverlust. Sie schmilzt bei 128 bis 130° C. und erstarrt krystallinisch.

Sie giebt beim weiteren Erhitzen einen stechenden Dampf, brennt, giebt sehr wenig Kohle und verschwindet ohne Rückstand.

Die Analysen derselben haben ergeben*):

*) Alle in dieser Untersuchung angeführten Analysen sind mit chromsaurem Bleioxyd und einer vorgelegten Schicht Kupferoxyd gemacht worden. Die mit * bezeichneten hat mein Assistent, Herr Fr. Bukeisen, ausgeführt.

I. **0,314** Grm. Substanz gaben **0,742** Grm. Kohlensäure und **0,185** Grm. Wasser.

*II. **0,2912** Grm. Substanz gaben **0,6888** Grm. Kohlensäure und **0,1662** Grm. Wasser.

*III. **0,3048** Grm. Substanz gaben **0,7198** Grm. Kohlensäure und **0,1785** Grm. Wasser.

IV. **0,286** Grm. Substanz gaben **0,677** Grm. Kohlensäure und **0,172** Grm. Wasser.

In **100** Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{18}	108	64,66	64,44	64,51	64,40	64,52
H_{11}	11	6,58	6,54	6,34	6,50	6,68
O_6	48	28,76	29,02	29,15	29,10	28,80
	162	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(Zu jeder Analyse diente Substanz von neuer Bereitung).

Die Formel $C_{18}H_{11}O_6$, die ich berechnet habe, ist aus den übereinstimmenden Analysen der Salze abgeleitet, die den besten Anhaltspunkt für ihre Feststellung abgeben, denn sie sind sämmtlich wohl krystallisirt und leicht rein zu erhalten. Der einfachste Weg sie zu gewinnen ist, dass man die kohlensauren Salze der betreffenden Basen durch eine Lösung der Phloretinsäure zersetzt.

Kalisalz.

Aus kohlensaurem Kali und wässeriger Lösung der Phloretinsäure oder durch Mischen einer Lösung von Phloretinsäure mit Kalilauge, Sättigen mit Kohlensäure, Abdampfen, Ausziehen der trockenen Masse mit starkem Alkohol. Ein Ueberschuss von Alkali verursacht, dass sich die Lösung an der Luft braun färbt.

Das Salz krystallisirt aus der freiwillig verdunsteten alkoholischen Lösung strahlig oder bei grösseren Mengen in prismatischen Blättern, die oft eine ansehnliche Grösse erreichen. Von den dicken Mutterlaugen wird es zwischen Papier abgepresst und wiederholt umkrystallisirt. Es ist farblos, schmeckt erwärmend salzig, verwittert an der Luft und verliert beim Trocknen bei 100° C. sein Krystallwasser vollkommen.

Zur Analyse wurde das Salz im Wasserbade getrocknet.

I. 0,287 Grm. Substanz gaben 0,551 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

II. 0,323 Grm. Substanz gaben 0,135 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{18}	108	52,68	52,36
H_{10}	10	4,87	4,91
O_5	40	19,53	19,99
KO	47	22,92	22,74
	205	100,00	100,00

Die Formel des Salzes ist daher: $C_{18}H_{10}O_5 . KO$.

Natronsalz.

Wie das Vorige dargestellt. Aus der sehr concentrirten Lösung, die sich leicht an der Luft röthlich färbt krystallisirt es in strahligen Prismen, die beim Liegen an der Luft verwittern.

Nach dem Trocknen bei 100° gaben:

0,516 Grm. Substanz, 0,191 Grm. schwefelsaures Natron.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{18}	108	—	—
H_{10}	10	—	—
O_6	40	—	—
NaO	31	16,40	16,15
	189		

Formel: $C_{18}H_{10}O_5 . NaO$.

Magnesiasalz.

Aus kohlensaurer Bittererde und Phloretinsäurelösung. Farblose, wavellitartige Krystallanhäufungen.

Barytsalz.

Durch Eintragen von kohlensaurem Baryt in eine erwärmte Lösung der Säure bis zum Aufhören des Aufbrausens erhalten. Krystallisirt in sehr schönen langen, durchsichtigen, flachen Prismen. Bei 100° werden sie opak.

I. 0,3786 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,6258 Grm. CO_2 und 0,141 Grm. HO.

II. 0,416 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,205 Grm. $BaO.SO_3$.

*III. 0,2961 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,1454 Grm. $BaO.SO_3$.

	Berechnet.		Gefunden.		
C_{18}	108	46,03	46,08	—	—
H_{10}	10	4,26	4,14	—	—
O_5	40	17,06	—	—	—
BaO	76,6	32,65	—	32,37	32,26
	234,6	100,00			

Formel: $C_{18}H_{10}O_5.BaO$.

Zinksalz.

Dargestellt wie das Barytsalz. Man muss jedoch die Lösung siedend filtriren, denn das Salz ist sehr schwer löslich und fällt sogleich aus der heissen Flüssigkeit in prächtigen glänzenden, flachen Prismen und Blättern heraus, die sich beim Abdampfen vermehren. Es ist nächst dem Barytsalze das schönste der untersuchten Salze; die atlasglänzenden Blätter haben ungefähr das Aussehen des Cholsterins. Es ist luftbeständig.

*0,2973 Grm. Substanz gaben (bei 100° getrocknet) 0,5938 Grm. CO_2 und 0,1358 Grm. HO.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{18}	108	54,40	54,47
H_{10}	10	5,03	5,04
O_5	40	—	—
ZcO	40,5	—	—
	198,5		

Formel: $C_{18}H_{10}O_5.ZcO$.

Silbersalz.

Man erhält dasselbe leicht durch Fällen einer reinen Lösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei blendendweisser Nadeln, der sogleich bei Lichtabschluss filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden muss. Zwischen Papier abgepresst lässt man ihn im Dunkeln lufttrocken werden, und hierauf kann er bei 100° weiter

entwässert werden. Das Salz ist sehr empfindlich für den Lichteinfluss und daher trotz aller Vorsicht meistens etwas gefärbt. Ebenso färbt es sich, wenn das noch feuchte Salz ins Wasserbad gebracht wird. Es ist leicht löslich in Essigsäure und Ammoniak.

*I. 0,3976 Grm. Substanz gaben 0,5638 Grm. Kohlensäure und 0,1368 Grm. Wasser.

II. 0,312 Grm. Substanz gaben 0,124 Grm. Silber.

III. 0,400 Grm. Substanz von anderer Bereitung gaben 0,156 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III
C_{18}	108	39,41	38,67	—	—
H_{10}	10	3,65	3,82	—	—
O_5	40	14,61	—	—	—
AgO	116	42,33	—	42,68	41,88
	274	100,00			

Formel: $C_{18}H_{10}O_5 . AgO$.

Quecksilbersalze.

Sie entstehen schon beim Vermischen der Säurelösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und neutraler Oxydlösung. Es sind krystallinische Niederschläge.

Der mit dem Oxydulsalz erzeugte bildet prismatische Nadeln, der mit dem Oxydsalz durchsichtige tafelförmige Krystalle.

Die Aether-Verbindung der Phloretinsäure suchte ich durch Behandeln einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas zu erhalten.

Dabei wurde die Flüssigkeit braunroth, und als ich sie später im Wasserbade verdampfte, hinterblieb ein schön dunkelpurpurroth gefärbter Syrup, der spärlich kleine Krystalle ansetzte, die im reinen Zustande farblos sein mögen deren Menge aber nicht hinreichte, weitere Versuche damit anzustellen.

Die Salze der Phloretinsäure entwickelt beim Erhitzen einen reizenden Dampf, dessen Geruch an Phenylalkohol

erinnert. Die Phloretinsäure ist dem Vorstehenden zufolge einbasisch, ihr entspricht die Formel

$$C_{18}H_{10}O_5 . HO,$$

die ihrer Salze ist dann allgemein:

$$C_{18}H_{10}O_5 . MO.$$

Ich wende mich nun zur Beschreibung des zweiten Zersetzungsproduktes des Phloretins, welches weder saure noch basische Eigenschaften zeigt, dessen ich anfangs unter dem Namen

Phloroglucin

gedacht habe. Ich will von vornherein bemerken, dass dieser Körper die grösste Aehnlichkeit mit dem Orcin hat. So lange ich keine Elementaranalyse desselben gemacht hatte, war ich in der That in Versuchung, ihn geradezu für dasselbe zu nehmen, so Vieles hat er mit diesem Flechtenstoff gemein.

Allein es giebt doch ausser dem Unterschied in der Zusammensetzung einige besondere Kennzeichen für ihn, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Vor Allem lässt er sich so wie das Orcin nur schwierig farblos erhalten. Die, nach dem anfangs angegebenen Verfahren zunächst erhaltenen Krystalle sind immer stark gefärbt. Nach vielen Versuchen fand ich für das beste sie so zu reinigen, dass ich die wässerige Lösung derselben mit etwas Bleizuckerlösung versetzte (die keine Fällung hervorbringt) und sofort Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit leitete.

Das herausfallende Schwefelblei entfärbt bis zu einem gewissen Grade sehr schnell, die Flüssigkeit wird licht weingelb und giebt, nachdem sie wieder etwas eingedampft ist, den Körper in Krystallen, die, besonders wenn man die Operation einige Male wiederholt hatte, nur noch einen gelblichen Stich haben. Sie haben das Eigenthümliche, dass sie das Färbende einer wässerigen Lösung vollständig an sich ziehen, so dass diese in dem Maasse als mehr herauskrystallisirt, immer farbloser wird.

Das ist aber weniger der Fall bei einer Aetherlösung. Lässt man die schon möglichst entfärbte Substanz aus

Aether, worin sie sich schon in der Kälte leicht löst, krystallisiren und giesst bei Zeiten die Mutterlauge ab, so sind die Krystalle fast farblos, die Lauge bleibt gefärbt und nunmehr können sie, wie angegeben, noch einmal aus Wasser umkrystallisirt werden und erscheinen dann ungefärbt.

Es sind Krystalle des rhombischen Systems, die bei langsamen Verdunsten leicht die Grösse einer Linse erreichen, meistens unregelmässig entwickelte Prismenflächen zeigen, hart sind, zwischen den Zähnen knirschen und viel süsser schmecken als Zucker.

Ihre Lösungen verändern Pflanzenpigmente nicht. Aus concentrirten wässrigen Lösungen krystallirt der Körper sehr schnell, langsamer aus Weingeist und Aether. In letzterem ist er am löslichsten. Aus absolutem Aether werden die Krystalle wasserfrei erhalten, die aus wässriger Lösung enthalten Krystallwasser.

Die wässrige Lösung verhält sich gegen Reagentien in folgender Weise:

Von Metallsalzen wird sie, mit Ausnahme von Bleiessig, nicht gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird reducirt, ebenso Silberlösung beim Erhitzen und besonders schnell bei Zusatz von etwas Ammoniak. Eisenchlorid bewirkt eine intensiv violettrothe Färbung; sie ist der des Phloridzins fast gleich. Bleichkalklösung giebt eine rothgelbe Färbung. Sie verblasst aber sogleich, wenn etwas mehr davon zugesetzt wird. Die Trommer'sche Zuckerprobe wird mit einer Phloroglucinlösung leicht erhalten. Bringt man eine Lösung des Körpers in kohlensaurem Kali bis fast zur Trockne, so wird durch Alkohol oder Aether nur eine Spur desselben wieder ausgezogen; um so weniger, je wasserfreier diese Lösungsmittel sind. Dieses Verhalten gab mir die im Eingange beschriebene Methode der Trennung der Phloretinsäure von Phloroglucin durch Behandlung der kohlensauren Kalimasse mit Alkohol und Aether an die Hand.

Die ammoniakalische Lösung des Phloroglucins wird mit Luft geschüttelt rothbraun, später ganz undurchsichtig.

Die Uebereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werthe für das Phloroglucin ergiebt sich dann aus Folgendem:

Berechnet.			Gef. im Mittel.	Berechnet.			Gef im Mittel.
C_{12}	12	44,44	44,45	C_{12}	72	57,13	57,00
H_{10}	10	6,17	6,29	H_6	6	4,76	5,08
O_{10}	80	49,38	49,26	O_6	48	38,11	37,92
	162	100,00	100,00		126	100,00	100,00

Es hinterliess ferner:

I. 0,460 Grm. lufttrockene Substanz beim Trocknen 0,358 Grm. Substanz; Wasserverlust = 0,102.

II. 0,5582 Grm. lufttrockene Substanz beim Trocknen 0,4305 Grm. Substanz; Wasserverlust = 0,122.

	Berechnet.		Gefunden.	
$C_{12}H_6O_6$	126	77,78	—	—
4HO	36	22,22	22,18	22,32
	162	100,00		

(Unter der Luftpumpe war nach sechstägigem Stehen der Wasserverlust blos bis auf 21,7—21,9 p. C. erhalten worden. Es wurde daher hierauf bei circa 90° das Trocknen durch 12 Stunden beendigt.)

Bromverbindung.

Wenn man in eine ziemlich concentrirte Lösung des Phloroglucins Brom tröpfelt, so verschwindet dieses schnell beim Umschütteln und macht einer reichlichen Ausscheidung von kleinen prismatischen Krystallen Platz, während sich die Flüssigkeit ein wenig erwärmt. Fährt man mit dem Zusetzen von Brom so lange fort, bis die letzten Antheile desselben nicht mehr verschwinden, so ist schliesslich die Flüssigkeit in einen Krystallbrei dieses neuen Körpers verwandelt, von dem man auf einem Filter die rothgelbe bromwasserstoffhaltige Mutterlauge abtropfen lässt und mit kaltem Wasser etwas nachwäscht. Bei der ganzen Operation bemerkt man den heftigen zu Thränen reizenden Geruch, dessen auch Stenhouse*) bei der Darstellung des Bromorceïds gedenkt. Ueberhaupt passt

*) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd, LXVIII, S. 96.

Stenhouse's Beschreibung der Bereitung dieses Körp auch fast vollständig auf den in Rede stehenden aus d Phloroglucin. Gegen Wasser verhält sich jedoch letztere vom Bromorceïd verschieden. Denn während diesem angegeben ist, dass es in kaltem und heis Wasser fast gleich unlöslich ist, in heissem jedoch schm und beim Erkalten krystallirt, ist das Bromphloroglu in kaltem Wasser sehr schwer löslich, löst sich abe einer grösseren Menge kochenden Wassers vollkomn auf, und die Flüssigkeit lässt es nach dem Erkalten den schönsten, oft sehr langen Krystallnadeln wieder schiessen, die jedoch meistens noch einen bräunlic Stich haben. Durch Behandeln der heissen Flüssigk mit Thierkohle können sie, wenn auch mit Verlust, f färbt werden, denn es scheint, als zersetze sich der Kör etwas beim Kochen mit Wasser.

Sehr leicht löst sich derselbe auch in Alkohol u krystallisirt in concentrisch gruppirten Prismen. Kohl säure und ätzende Alkalien lösen ihn leicht mit brau Farbe. Beim Liegen an warmer Luft werden die Krysta matt und verlieren Wasser. Bei 100° können sie v ständig entwässert werden und zerfallen dann leicht Pulver.

I. 0,5203 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,333 G CO_2 und 0,108 Grm. HO.

II. 0,5034 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,322 G CO_2 und 0,1018 Grm, HO.

III. 0,500 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,674 G Bromsilber (mit Kalk geglüht).

IV. 0,542 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,7 Grm. Bromsilber (mit Kalk geglüht).

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.			
C_{12}	72	17,26	17,45	17,44	—	—
H_9	9	2,15	2,30	2,24	—	—
Br_2	240	57,31	—	—	57,36	57,13
O_{12}	96	23,28	—	—	—	—
	417	100,00				

Die Analysen der getrockneten Substanz haben fer ergeben:

I. 0,3478 Grm. Substanz gaben 0,267 Grm. CO_2 und 0,040 Grm. HO.

*II. 0,4327 Grm. Substanz gaben 0,315 Grm. CO_2 und 0,057 Grm. HO.

III. 0,540 Grm. Substanz gaben 0,8286 Grm. Bromsilber.

I. 0,2436 Grm. Substanz gaben 0,3804 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{12}	72	19,83	20,22	19,85	—	—
H_3	3	0,82	1,27	1,46	—	—
Br_3	240	66,11	—	—	66,07	66,08
O_6	48	13,24	—	—	—	—
	363	100,00				

Bei den Versuchen, den Wasserverlust des krystallisirten Körpers direkt zu bestimmen, wurde gefunden:

I. 0,4028 Grm. Subst. verloren bei 100° 0,052 Grm. HO.

II. 0,5025 Grm. Subst. verloren bei 100° 0,065 Grm. HO.

	Berechnet.		Gefunden.	
$C_{12}H_3Br_3O_6$	363	87,06	—	—
6HO	54	12,94	12,90	12,93
	417	100,00		

Wenn auch, wie ich oben bemerkte, die Zusammensetzung des Phloroglucins eine Anzahl Formeln mit 6, 12, 16, 18, 28 Kohlenstoff etc. zulässt, so ist doch auf die Bromverbindung keine auszurechnen, die so wie die mit C_{12} den gefundenen Mengen entspräche, und es scheint geboten, die empirische Zusammensetzung dieser Körper demgemäss auszudrücken:

$C_{12}H_6O_6$ = wasserfreies Phloroglucin,

$C_{12}H_6O_6 + 4HO$ = wasserhaltiges „

$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_3\end{matrix}\right\}O_6$ = wasserfreie Bromverbindung,

$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_3\end{matrix}\right\}O_6 + 6HO$ = wasserhaltige „

Die letztere Verbindung enthält demnach 2 Aeq. HO mehr als die ursprüngliche Substanz.

Bleiverbindung des Phloroglucins.

Wie das Orcin wird das Phloroglucin auch durch Bleiessig gefällt. Der Vollständigkeit wegen habe ich diesen Niederschlag unter denselben Vorsichtsmaassregeln wie Dumas*) das Salz aus dem Orcin darstellte, erzeugt und untersucht.

Die Lösung des süssen Körpers wurde mit der Vorsicht mit Bleiessig versetzt, keinen Ueberschuss desselben hinein zu bringen, dann der weisse Niederschlag schnell mit destillirtem Wasser einige Male ausgewaschen, zwischen Papier abgepresst und unter die Luftpumpe gebracht. Erst nachdem er dort ausgetrocknet war, wurde er zerrieben und bei 100° weiter getrocknet.

Das Salz ist nicht so unbeständig wie das aus Orcin gewonnene und färbt sich nicht wie dieses beim Auswaschen und Trocknen roth.

0,6756 Grm. Substanz gaben 0,317 Grm. CO_2 und 0,069 Grm. HO.

0,592 Grm. Substanz gaben 0,4603 Grm. Bleioxyd.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	72	12,41	12,79
H_6	6	1,04	1,13
O_6	48	8,58	8,48
4PbO	446	77,97	77,60
	572	100,00	100,00

Die Zusammensetzung $C_{12}H_6O_6 + 4PbO$ kommt also auch mit jener des Orcinbleioxyds überein, welche Laurent und Gerhard zu $C_{14}H_8O_4 + 4PbO$ umgerechnet haben.

Es sei mir nun erlaubt, die Beschreibung dieser Zersetzungsprodukte des Phloretins mit einigen Bemerkungen zu beschliessen.

Was zunächst ihre Entstehung aus dem Phloretin angeht, so ergiebt sich dieselbe sehr einfach aus folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{30}H_{15}O_{10}}_{\text{Phloretin.}} + KOHO = \underbrace{C_{18}H_{10}O_5 . KO}_{\text{Phloretinsäure.}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}}$$

*) Ann. d. Pharm. Bd. XXVII, S. 140.

Die Spaltung hat dann grosse Aehnlichkeit mit dem Zerfallen einer gepaarte Aetherverbindung durch Alkalien. Dieses Schema schliesst die Voraussetzung ein, dass die Formel des Phloretins = $C_{30}H_{15}O_{10}$ sei, eine Formel, welche aus den directen Ergebnissen der verschiedenen Analytiker und zuletzt aus Roser's entscheidenden Versuchen**) gewonnen wurde. Sie wurde zuerst von Liebig*) aufgestellt, und würde ohne Zweifel allgemeine Geltung behalten haben, wenn nicht Strecker in einer die erste Abhandlung begleitenden Notiz statt derselben $C_{30}H_{14}O_{10}$ in Vorschlag gebracht hätte, um die Bildung des Phloridzeïns besser erklärbar zu machen. Wenn ich mich demohngeachtet für die ältere Formel entscheide, so geschieht es nur, weil mir die angeführten Thatsachen mehr als alles Andere für dieselbe zu sprechen scheinen, denn abgesehen davon, dass auch der früheren Erklärung der Bildung des Phloridzeïns aus $C_{30}H_{15}O_{10} + C_{12}H_{10}O_{10}.4HO$ nichts widerspricht, müsste man für die Deutung der mitgetheilten Zersetzung doch zu sehr gezwungenen Voraussetung seine Zuflucht nehmen, da es nicht angeht, ein Aequivalent Wasserstoff aus den neuen Verbindungen herauszurechnen.

Welchen Classen von Verbindungen die beiden Substanzen angehören, kann man im Allgemeinen wohl bestimmen. Ich glaube, dass diese Körper zu keinen anderen näher stehen, als zu den eigenthümlichen Bestandtheilen der Flechten.

Die Aehnlichkeit des Phloroglucins mit dem Orcin ist in die Augen springend; es ahmt dasselbe in seinen hauptsächlichsten Verhältnissen so nach, dass man bei oberflächlicher Betrachtung es damit verwechseln könnte. Die Formeln geben bis jetzt wenig Aufschluss über diese Aehnlichkeit, da auch die des Orcins noch ganz empirisch ist. $\underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}} + C_2H_2 - O_2 = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}}$.

Aber es lassen auch alle die übrigen indifferenten

*) Ann. d. Pharm. LXXIV, S. 183.

**) Ann. d. Pharm. Bd. XXX, S. 214.

Flechtenkörper, die ja höchst wahrscheinlich sehr nahe mit einander verwandt sind, aus ihren Formeln diese Beziehungen bis jetzt noch nicht erkennen.

$C_{34}H_{18}O_6$ = Betaorcin,
$C_{24}H_{16}O_{14}$ = Picroerythrin,
$C_{18}H_8O_7$ = Roccellinin,
$C_{14}H_8O_4$ = Orcin,
$C_{12}H_6O_6$ = Phloroglucin,
$C_8H_{10}O_8$ = Erythroglucin, und vielleicht
$C_6H_7O_6$ = Mannit.

Nicht ganz abzuweisen ist vielleicht der Gedanke, dass sie eine Art Alkohole sind, und es wäre zu versuchen, ob sich das nicht durch Darstellung der abgeleiteten Verbindungen beweisen liesse.

Das Phloroglucin scheint dazu, da das Phloridzin nunmehr in beliebiger Menge im Handel zu haben ist, am leichtesten verwendbar.

Din Phloretinsäure ihrerseits wüsste ich auch vorläufig nicht besser zu vergleichen als mit den Flechtensäuren. Sie ähnelt der Everninsäure, und unterscheidet sich empirisch genommen von dieser nur im Sauerstoffgehalt.

$C_{18}H_{10}O_8$ = Everninsäure, $C_{18}H_{10}O_5$ = Phloretinsäure.

Anderntheils habe ich die Vermuthung, die es mir vielleicht glückt in der Folge zu bestätigen, dass diese Säure vermöge gewisser Zersetzungsprodukte in einer Beziehung zur Phenylreihe steht.

Ob die Phloretinsäure $C_{18}H_{11}O_6$ und das Tyrosin $C_{18}H_{11}NO_6$ mit einander etwas gemein haben, muss directen Versuchen aufzuklären überlassen bleiben. Die Vermuthung liegt übrigens nahe.

Bekanntlich hat schon Städeler*) geäussert, es könnte das Tyrosin in die Spiroylreihe gehören, und weist zur Stütze dieser Meinung auf die Reaction mit Eisensalzen, das Verhalten gegen chlorsaures Kali und Salzsäure und den an Anilin erinnernden Geruch hin, den

*) Göttinger Nachrichte n 1853, S. 122.

man beim Schmelzen von Tyrosin mit Kali und Braunstein erhält.

Diese Verdachtsgründe lassen sich auch für die Phloretinsäure geltend machen, und ich kann hinzufügen, dass auch diese, wenn man sie mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, anfangs sich rothbraun färbt, dann beim Erwärmen reichlich Gas entwickelt, endlich wieder gelb wird und getrübt ist von amorphen gelben Flocken. Den Geruch nach Phenylsäure beim Erhitzen der phlorentinsauren Salze habe ich schon erwähnt.

Um nun auf das Phloretin zurückzukommen, so scheint es mir am passendsten, es unter dieselben Gesichtspunkte zu bringen, wie die gepaarten Flechtensäuren, die auch mehr oder minder leicht in ähnliche Körper zerfallen. Wir hätten dann:

$$\underset{\text{Betaorsellsäure.}}{C_{34}H_{16}O_{15}} = \underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_{16}H_8O_8} + \underset{\text{Roccellinin.}}{C_{18}H_8O_7}$$

$$\underset{\text{Evernsäure.}}{C_{34}H_{16}O_{14}} + 2HO = \underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_{16}H_8O_8} + \underset{\text{Everninsäure.}}{C_{18}H_{10}O_8}$$

$$\underset{\text{Erythrinsäure.}}{C_{40}H_{22}O_{20}} + 2HO = \underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_{16}H_8O_8} + \underset{\text{Picroerythrin.}}{C_{24}H_{16}O_{14}}$$

$$\underset{\text{Phloretin.}}{C_{30}H_{15}O_{10}} + 2HO = \underset{\text{Phloretinsäure.}}{C_{18}H_{11}O_6} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_{12}H_6O_6}$$

Für physiologisch interessant halte ich schliesslich den Zusammenhang der hier erzeugten, den Flechtensubstanzen so verwandten Körper mit einem so verbreiteten Stoff phanerogamer Pflanzen wie das Phloridzin der Obstbäume. Das Allgemeine der Thatsache ist für sich klar. Es lässt uns ahnen, wie verhältnissmässig einfach die Bildung gewisser eigenthümlicher Substanzen in den parasitischen Pflanzen sein mag, und man darf wohl die Hoffnung hegen, dass man auch vielleicht noch die Paarlinge des Phloretins fertig gebildet in solchen Pflanzen antreffen wird. Fragen solcher Art aber auf ihre letzten Gründe zurückzuführen, wird wohl erst einer ferneren Zukunft vorbehalten sein.

Der letzten Mittheilung über die Identität des Quercitrins und der Rutinsäure, die ich einer k. Akademie zu

machen die Ehre hatte, erlaube ich mir durch die folgenden Zahlen noch eine Stütze mehr zu geben.

Professor Rochleder hatte die Güte, mir zu einem Versuch eine kleine Menge Rutinsäure zu überlassen, die seiner Zeit aus *Capparis sp.* gewonnen worden war.

0,255 Grm. dieser Substanz wurden in einem Kölbchen in etwa 50 C. C. Wasser siedend gelöst und nach Zusatz von etwa 60 Tropfen verdünnter Schwefelsäure 4 Stunden lang im Kochen erhalten.

Die Zersetzung war dann beendigt; die Flüssigkeit hatte sich mit kleinen citrongelben zarten Krystallen erfüllt, und als diese abfiltrirt wurden, erschien die anfangs gelbe Lösung vollkommen farblos. Dieses saure Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf 250 C. C. verdünnt.

10 C. C. Fehling'scher Kupferoxydlösung, welchen 0,05 Zucker entsprechen, brauchten von dieser verdünnten Flüssigkeit 110 C. C., um kochend vollständig reducirt zu werden. Hieraus berechnen sich 44,5 p. C. Zucker. Der rückständige gelbe Körper wurde bei 100° getrocknet und gewogen. Er betrug 0,148 Grm. = 58,03 p. C., und hatte alle Eigenschaften, die Rigaud vom Quercetin angegeben hat.

Die Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ für das Quercitrin verlangt: 44,6 p. C. Zucker und 59,8 p. C. Quercetin.

(Die Bestimmung des Quercetins fällt immer nur annähernd aus; in Rigaud's Versuchen schwanken die gefundenen Mengen bis zu 62,4 p. C.)

Somit scheint es bewiesen, dass „Quercitrin" und „Rutinsäure" wirklich eins und dasselbe sind.

XXI.

Einwirkung des Schwefelammoniums auf Paranitranilin.

Die Entstehung des Paranitralidins (Nitralidins von Hofmann und Muspratt, s. Arppe dies. Journ. LXV, 239) aus Dinitrobenzol und Schwefelwasserstoff ist bekanntlich ein Reductionsprocess, in welchem Sauerstoff dem Dinitrobenzol entzogen wird. Dieser Process ist aber, wie Arppe (Ann. der Chem. u. Pharm. XCVI, 113) beobachtet hat, nicht so einfach, wie man ihn sonst durch die Gleichung $C_{12}\overset{(NO_4)_2}{H_4}$ und $6HS = C_{12}H_6O_4N_2, 4\dot{H}$ und $6S$ auszudrücken pflegt, sondern er hat mehre Phasen. Unter diesen ist die erste die Bildung der unterschwefligen Säure.

Wenn man nämlich alkoholische Lösung von Dinitrobenzol mit Ammoniak sättigt und Schwefelwasserstoff einleitet, so scheiden sich nach einiger Zeit in der rothen Lösung krystallinische Schuppen aus, die mit Alkohol gewaschen farblos sind und aus wasserfreiem unterschwefligsauren Ammoniak, $\dot{N}H_4\ddot{S}$, bestehen.

Wird das rothe Filtrat davon mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich bei fortgesetztem Abdampfen neben Schwefel ein krystallinischer gelber Körper aus, welcher eine organische Schwefelverbindung mit schwach basischen Eigenschaften ist. Dieselbe löst sich nur schwer in Salzsäure oder andern Lösungsmitteln, nur in viel concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Man reinigt sie daher am besten, indem man zuerst den beigemengten Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff auszieht und dann die Lösung der Substanz in Schwefelsäure durch Asbest filtrirt und hierauf mit Wasser vermischt. Dabei scheidet sich die Verbindung wieder aus, lässt sich rein von Schwefelsäure waschen, aber nicht mit Alkohol oder Wasser kochen, ohne sich zu zersetzen. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen für Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff

und Stickstoff führten zu keiner einfachen Formel, der Schwefelgehalt betrug 51 p. C.

Da muthmasslich nicht das Dinitrobenzol, sondern erst das daraus entstandene Paranitranilin Anlass zur Bildung des schwefelhaltigen Körpers gegeben, so sättigte der Verf. eine ammoniakalische Lösung der letztern Base mit Schwefelwasserstoff und die Muthmassung bestätigte sich. Als die Lösung eine Zeitlang in einer verkorkten Flasche gestanden, schied sich zuerst das unterschwefligsaure Ammoniak aus, hierauf beim Verdampfen jener schwefelgelbe Körper, vermengt mit Schwefel und einer harzartigen in warmem Alkohol löslichen Substanz. Durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff dann mit Alkohol und endlich mit Wasser wurden die fremden Beimengungen entfernt und es blieb die reine Verbindung, welche der Verf. *Nithialin* nennt, zurück.

Das Nithialin ist ein gelbes glanzloses amorphes Pulver, in Wasser, Aether und Chloroform fast gänzlich unlöslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich, kann bis 150° ohne Zersetzung erhitzt werden, bei 200° aber zersetzt es sich schnell, brennt angezündet mit Flamme unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle und Verbreitung des Geruchs nach schwefliger Säure. Die Lösung in Schwefelsäure wird durch Wasser und Alkalien zerlegt und giebt mit Platinchlorid einen rothbraunen Niederschlag, der bald sich schwärzt und 40 p. C. Platin enthält.

Die Analyse der Substanz, welche auf die gewöhnliche Weise mit der für schwefelhaltige Substanzen üblichen Vorsicht bewerkstelligt wurde, gab nachstehende Resultate in 100 Th.:

		Berechnet nach der Formel $C_{12}H_8N_2S_4O$.
C	40,27	40,00
H	4,34	4,45
S	35,45	35,56
N	—	15,55
O	—	4,44

Der Schwefel wurde durch Glühen der Substanz mit Salpeter und kohlensaurem Baryt, der Stickstoff gar nicht bestimmt.

Die Entstehung des Nithialins lässt sich so erklären:

$C_{12}H_6N_2O_4$ und $5HS = C_{12}H_3N_2S_4O$, $3\dot{H}$ und S.

Aber dabei wird keine Rechenschaft über die Bildung der unterschwefligen Säure und der harzartigen Substanz gegeben.

Concentrirte kochende Kalilauge löst das Nithialin, zersetzt es aber auch. In der Lösung verursacht Salzsäure einen gelben, im Ueberschuss der Säure löslichen Niederschlag, der durch Ammoniak wieder entsteht und an der Luft sich leicht grün färbt.

Das vom Verfasser entdeckte Nitranilin erleidet bei gleicher Behandlung, wie oben vom Paranitranilin angeführt wurde, keine Veränderung, eben so wenig Nitronaphtalose und Nitronaphthalese, welche letztere beide nur Schwefel absetzen.

XXII.

Die Anilidverbindungen der Aepfelsäure.

In Anschluss an seine früheren Untersuchungen über die Anilidverbindungen der Weinsäure und Brenzweinsäure (s. dies. Journ. LXIII, 83 und LXV, 241) hat A. E. Arppe auch die der Aepfelsäure untersucht.

Wenn 2 Aeq. Anilin mit 3 Aeq. Aepfelsäure ($C_4H_3O_5$) geschmolzen und ein Paar Stunden im Sieden erhalten werden, so bildet sich ein brauner, beim Erkalten erstarrender Syrup, der sowohl das Anil als auch das Anilid der Säure enthält. Behandelt man die Masse mit kochendem Wasser, so enthält das farblose Filtrat

das *Malanil*, welches durch Abdampfen in körnigen Krystallen gewonnen wird. Diese löst man noch einmal, wobei das etwa vorhandene Malanilid zurückbleibt, reinigt durch Thierkohle und verdampft die Lösung, aus welcher sich dann das reine Malanil entweder in Nadeln, oder perl-

mutterglänzenden Flittern oder in rechtwinkligen Tafeln (aus sehr verdünnter Lösung) ausscheidet.

Das Malanil löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt nahe bei 170°, sublimirt als mehliges Pulver und besteht aus $C_{20}H_9NO_6$ ($C_{12}H_7N + C_8H_6O_{10} - 4\dot{H}$).

Mit Ammoniak gekocht verwandelt es sich in *Malanilsäure*, welche aus dem Barytsalz sich durch Schwefelsäure unzersetzt abscheiden lässt, wenn die letztere nicht im Ueberschuss angewandt wird. Sie krystallisirt in weissen zu Körnern vereinigten Nadeln, röthet Lakmus, treibt Kohlensäure aus, schmilzt bei 145° und löst sich in Wasser, Alkohol und auch etwas in Aether. Die Lösung ihres Ammoniaksalzes giebt mit $\dot{P}b\bar{A}$ einen weissen, in Wasser löslichen Niederschlag, mit $FeCl_3$ einen gelben.

Das *Barytsalz* der Malanilsäure krystallisirt kugelförmig und löst sich in Wasser nicht schwer. Das *Silbersalz* ist weiss krystallinisch, in Wasser löslich, röthet sich am Licht und besteht aus $\dot{A}gC_{20}H_{10}NO_7$, die Säure also aus $\dot{H}C_{20}H_{10}NO_7$.

Behandelt man Malanil mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure, so löst es sich ohne bedeutende Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit, die mit Wasser eine weisse krystallinische Nitroverbindung ausscheidet; diese ist indess schwer zu reinigen. Aus ihr erhält man kein Nitranilin, wie aus dem Pyrotartonitranil.

Das *Malanilid*, welches bei dem Ausziehen des Malanils durch Wasser zurückbleibt, wird in kochendem Alkohol gelöst und mittelst Thierkohle entfärbt. Es bildet rein schwach glänzende farblose Krystallflitter, löst sich in kalter Salpetersäure mit gelblicher Farbe, in heisser Schwefelsäure, sehr schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether. Salzsäure, Ammoniak und Kali lösen es nicht besser als Wasser. Bei 175° schmilzt es unter theilweiser Zersetzung, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich grossentheils unzersetzt, angezündet brennt es mit russiger Flamme. Es besteht aus $C_{16}H_9NO_3$ ($C_{12}H_7N + C_4H_2O_5 - 2\dot{H}$).

Durch kochende concentrirte Kalilauge erleidet das Malanilid keine bemerkenswerthe Veränderung. Der grösste Theil desselben wird dabei zersetzt und vom Kali gelöst, während auf der Oberfläche ein schmieriger Körper sich aussondert. Setzt man Wasser zu der Masse, so verwandelt sie sich in ein farbloses unlösliches Pulver, welches durch Wasser ganz frei von Kali gewaschen werden kann. Das ziemlich schwer in Alkohol lösliche farblose Pulver krystallisirt daraus in kleinen Nadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

C 64,17
H 5,41

also ganz mit der Zusammensetzung des Tartanilids übereinstimmen. Dafür sprechen auch die andern Eigenschaften der Substanz: sie kann unverändert bis 225° erhitzt werden, schmilzt bei höherer Temperatur und sublimirt bei gehöriger Vorsicht krystallinisch blättrig unter Hinterlassung von etwas Kohle.

Damit das Tartanilid in Malanilid übergehe, ist nur 1 Aeq. Sauerstoff nöthig. Aber durch so einfache directe Oxydation ist diese Umwandlung nicht entstanden, da das Malanilid sich zum grössten Theil zersetzte. Wie aber die Veränderung vor sich ging, ist noch nicht näher untersucht.

XXIII.

Ueber Anilin, Stickstoffbenzol und Benzidin.

Die Methode Béchamp's zur Reduction der Nitroverbindungen (s. dies. Journ. LXII, 469) hat A. W. Hofmann (*Chem. Gaz.* No. 308, p. 318) auf das Nitrobenzol anwenden lassen und ist dabei zu folgenden interessanten Resultaten gekommen:

Wenn, um das Nitrobenzol in Anilin überzuführen, noch einmal so viel Eisen als Béchamp empfiehlt angewendet wurde, d. h. 2,5 Th. Eisen statt 1,2 Th. auf 1 Th.

Nitrobenzol, so beobachtete Alf. Nobb, dass der letzte Antheil des Destillats theils im Verdichtungsrohr, theils in der Vorlage sich verdichtete. Mit Salzsäure vom Anilin frei gewaschen und ein Paar Male aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, erhielt man schöne gelblich rothe Krystalle, die unter dem Siedepunkt des Wassers schmolzen und alle Eigenschaften des Stickstoffbenzids besassen, womit sie, auch in der Zusammensetzung $C_{12}H_5N$, übereinstimmten. Die Leichtigkeit, mit welcher auf diese Art das Stickstoffbenzol (-Benzid) dargestellt und gereinigt werden kann, ist so gross, dass man künftig diesen Weg für die Darstellung der genannten Substanz statt den mittelst einer alkoholischen Kalilösung einschlagen wird.

Aus dem Stickstoffbenzol wurde mittelst Schwefelwasserstoff Benzidin dargestellt und dessen Platinsalz analysirt, es war $= C_{12}H_6NHCl + PtCl_2$.

Als das Benzidin in salpetrigsaurem Gas mässig erwärmt wurde, trat eine heftige Reaction ein. Die Substanz wurde orangeroth und als sie mit Wasser behandelt und aus Alkohol umkrystallirt wurde, stellte sie alle Eigenschaften des Stickstoffbenzols dar und die Analyse zeigte wirklich des Letztern Zusammensetzung. Es hatte also das Benzidin das 1 At. Wasserstoff, welches es mehr als Stickstoffbenzol enthält, wieder abgegeben.

XXIV.

Einige Acetyl- und Phosphorverbindungen.

Folgende Verbindungen hat H. Ritter (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 208) dargestellt:

Acetylchlorür erhält man nicht so gut und reichlich nach Gerhardt's Methode (s. dies. Journ. LXI, 276), als vielmehr durch Aufgiessen von äquivalenten Mengen Eisessig in kleinen Portionen auf Phosphorsuperchlorid, welches sich in einer tubulirten Retorte befindet. Anfangs destil-

lirt das Chloracetyl von selbst über, zuletzt destillirt man mit eingesenktem Thermometer. Auch durch Behandlung des Phosphorsuperchlorids mit wasserfreier Essigsäure bildet sich das Acetylchlorür. Die Zersetzung nach beiden Arten wird folgendermassen veranschaulicht:

$$C_4H_4O_4 + PCl_5 = C_4H_3O_2Cl + HCl + PCl_3O_2.$$

$$C_8H_6O_6 + PCl_5 = 2.C_4H_3O_2Cl + PCl_3O_2.$$

Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid wirken nicht auf den Eisessig.

Auf analoge Art bildet sich *Acetylbromür* als eine farblose, an der Luft rauchende und sich gelb färbende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 81° liegt. Wasser zersetzt sie schnell in Essigsäure und Bromwasserstoff. Sie besteht aus $C_4H_3O_2Br$.

Acetyljodür konnte nicht gewonnen werden, weder durch Behandlung von Jodquecksilber oder Jodsilber mit Acetylchlorür in zugeschmolzenen Röhren, noch durch Destillation des Eisessigs mit Jod und Phosphor.

Wenn in eine Lösung von Jod in Eisessig Phosphorchlorür getropft wird, so lange noch die Farbe des Jods verschwindet, so scheiden sich nach einiger Zeit rothe Nadeln von *Zweifach-Jodphosphor* aus. Dieselben bestehen, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, in 100 Th. aus:

88,6 Th. Jod
10,5 „ Phosphor
$= PJ_2$.

Phosphoroxybromid bildete sich bei Darstellung des Acetylbromürs und wurde nach einmaliger Rectification rein erhalten. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, die grossen Krystallblätter schmelzen bei 45 — 46° zu einer Flüssigkeit, die bei 195° kocht. Spec. Gewicht 2,822. Zusammensetzung:

	Berechn.	Gefunden.
P	11,11	10,64
Br	83,33	83,33
O	5,56	6,03

$= PBr_3O_2$.

Von Wasser wird es langsam zersetzt in Bromwasserstoff und Phosphorsäure.

XXV.

Ueber quantitative Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn.

Bei Gelegenheit der Untersuchung diabetischen Urins auf seinen procentigen Zuckergehalt hat W. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 87) einestheils die von Fehling modificirte Trommer'sche Probe, andererseits die Methode mittelst der Gährung angewendet und als zwischen beiden sich Differenzen von 1 p. C. ergaben, so hat Listing denselben Harn mittelst des Polarisationsinstruments untersucht.

Die Bestimmung mittelst der titrirten Fehling'schen Kupferlösung, welche vorher an reinem Traubenzucker geprüft war, geschah wie bekannt, nur wurde die Flüssigkeit im Wasserbade, nicht über freiem Feuer, erwärmt. Sobald die Flüssigkeit sich grün färbt, ist gewöhnlich die zur Reduction fast hinreichende Menge Kupferlösung zugesetzt und die völlige Beendigung wird dann nur durch noch ein Paar Tropfen der Lösung herbeigeführt.

Bei den Gährungsversuchen wurde die Kohlensäure durch den Verlust bestimmt und ausserdem noch die Quantität Kohlensäure, welche die in Anwendung gebrachte Hefe für sich entwickelt. Um die Gährung des Zuckers zu befördern und die der albuminösen Stoffe zu verhüten, wurde Weinsäure zugesetzt.

Die Resultate der Analyse sind:

Angewend. Harn.	Kohlensäure a. d. Harn.	Kohlensäure a. d. Hefe.	Zucker in p. C. a. d. C berechn.	Zucker in p. C. a. d. Kupferprobe.
19,019	0,470	0,002	5,033	6,993
13,891	0,245	0,011	3,441	
16,4535	0,2627	0,0048	3,206	5,88
8,2947	0,1405	0,0060	3,316	

Es ergiebt sich also, dass die Probe mit der Kupferlösung einen constant höhern Zuckergehalt angiebt, als die mittelst der Gährung. Worauf diese bedeutende Differenz, die sich auf 2 p. C. beläuft, beruht, lässt sich bis jetzt nicht angeben. Vielleicht sind es Stoffe, die stets

im Harn vorkommen, welche die Reduction des Kupferoxyds bewirken und unter diesen ist die Harnsäure als dergestalt wirkend bekannt (vergl. dies. Journ. L, 134).

Die Versuche nun, welche Listing (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, p. 93) mit demselben von Wicke untersuchten Harn angestellt und zwar in einem mit dem Savart'schen Polariskop und einer Turmalinplatte als Analysator versehenen Polarisationsinstrument, haben herausgestellt, dass der Zuckergehalt des Harns etwas höher als der durch Gährung gefundene, aber bedeutend geringer als der durch die titrirte Kupferlösung ermittelte sei.

Während nämlich nach der Kupferprobe 1 Liter Harn I. 69,93 Grm., II. 58,80 Grm. Zucker enthielt, fand sich darin:

nach der Gährungsprobe.	nach der optischen Probe.
I. 52,07	I. 56,152
II. 33,21	II. 35,778

Ob in dieser Bestimmung auf Seiten der optischen Probe ein Irrthum und wie gross derselbe sei, lässt sich zur Zeit nicht mit Bestimmtheit sagen. Denn das Resultat der Rechnung hängt ab von der richtigen Ermittlung einer Constanten, die durch das specifische Rotationsvermögen der activen Substanz und den für die Reduction des in der *teinte de passage* bestimmten hellgelben Strahls auf den bekannten rothen ermittelten Dispersionsfactor ausgemacht wird. Nun ist aber diese Constante selbst von Biot und Clerget beim Harnzucker verschieden angegeben und ihre richtige Ermittlung ist schwierig, da der Bestimmung des Dispersionsfactors in den mehr oder weniger gelb gefärbten Flüssigkeiten sich erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellen. So fand z. B. Biot als Constante für den Zucker in geklärtem Urin 2176, im gelben Urin 2340, während Clerget für dieselbe die Zahl 1905,7 annimmt. Diese Zahl ist es auch, welche Listing den Rechnungen obiger Resultate zu Grunde gelegt hat. Er ist aber zweifelhaft, ob die Zahl 1905,7 nicht noch eine weitere Abänderung und zwar eine Verminderung erleiden müsse, vielleicht auf 1768, welche Zahl sich aus seinen Beobachtungen

an den oben erwähnten Harnproben herleiten lässt. Berechnet man mit Zugrundelegung der Zahl 1768 den Zuckergehalt in dem genannten Harn, so ergiebt sich im Liter für

I. 52,101
II. 33,197

eine Uebereinstimmung mit den Resultaten der Gährungsprobe, von der es der Verf. dahin gestellt lässt, ob sie blos zufällig sei.

In einem Nachtrag zu vorstehenden Mittheilungen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, p. 100) bemerkt Wicke, dass er sich von der Fehlerhaftigkeit seiner früheren Gährungsversuche überzeugt habe. Es war nämlich der mit Schwefelsäure gefüllte Apparat, der die entweichende Kohlensäure trocknen sollte, in unmittelbarer Verbindung mit der Luft und die Schwefelsäure hatte Wasser angezogen. Welchen Einfluss dieser Umstand auf das Resultat hatte, davon hat sich W. durch directe Versuche überzeugt. Es wurden gleiche Mengen Zucker in Gährung versetzt, A und B in Apparaten wie früher, B und C in solchen, die hinter dem Gefäss mit Schwefelsäure noch ein Chlorcalciumrohr enthielten. Das Resultat war:

A verlor an C̈ 0,235
B „ „ „ 0,224
C „ „ „ 0,2405
D „ „ „ 0,2405

Berechnet man aus A und B, vorausgesetzt, dass C und D das wahre C̈quantum repräsentiren, den auf die Gewichtseinheit Zucker reducirten Fehler (22 Aeq. C̈ = 45 Aeq. Traubenzucker gesetzt), so ergiebt sich für A ein Fehler von — 4,678 p. C. und für B ein Fehler von — 14,034 p. C. im Zuckergehalt, im Mittel = 9,356.

Wenn nun, wie Listing angeführt hat, aus diesen Fehlern der Correctionsfactor für die Elimination der hygroskopischen Feuchtigkeit berechnet und mittelst desselben das Resultat der Wicke'schen Gährungsversuche modificirt und dann mit den beobachteten Drehungswinkeln der optischen Versuche combinirt wird, so ergiebt sich die

en angeführte Constante 1768 als zu klein, und auch erget's Zahl 1905,7 ist noch zu niedrig, aber Biot's hl entschieden zu hoch. Da nun aber die Zahl Clerget's ch der aus den verschiedenen Correctionen ergebenden ittelzahl 1951 sehr nahe ist, so hält es Listing für gethen, bei der ohnehin vorhandenen Unsicherheit der euchtigkeitscorrection die Zahl 1905,7 vorläufig beizubealten, bis durch spätere genauere optische und zugleich ährungsversuche die Constante sicherer ermittelt sein wird.

XXVI.

Ueber die Zusammensetzung des Kreosot.

Von

E. v. Gorup-Besanez.

(Im Auszug aus Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 59.)

Da die Resultate, welche der Verf. früher (s. dieses ourn. LX. 79) über das Verhalten und die Zusammenetzung des Kreosots mitgetheilt hatte, mit den fast gleichitig veröffentlichten Beobachtungen Völckel's (s. dies. ourn. LX, 68) in vielen Punkten nicht übereinstimmten, owohl beide Chemiker höchst wahrscheinlich Produkte eicher Abstammung (Destillat aus Holztheer, v. Gorup us Buchenholztheer) zur Untersuchung genommen hatten; ferner in einer spätern Mittheilung (s. dies. Journ. LXI, g. 512) Völckel den Grund der Abweichung seiner d v. Gorup's Versuche in der Unreinheit des Materials Gorup's zu finden glaubte, so hat Letzterer noch mal das Kreosot aus Buchenholztheer (aus Batka's andlung bezogen) nach Völkel's Methode behandelt d wiederum abweichende Resultate erhalten.

Das angewandte Kreosot gab, mit concentrirter Kalilauge gemischt, eine schmutzig grüne trübe Flüssigkeit, us welcher sich bei Zusatz von Wasser der grösste Theil

wieder abschied. Wurde Letzterer von Neuem in Kalilauge gelöst und dann verdünnt, so schied sich ein geringerer Theil Kreosot mit aus als vorher. Es wurde alles Kreosot in Kali gelöst und nun mehre Tage lang, jedesmal 5 Stunden hinter einander gekocht unter Ersatz des abdestillirten Wassers. Der erste Antheil des Destillats war milchig weiss, der zweite etwas gelblich, der dritte weiss, an der Luft sich röthlich, dann violett färbend, der vierte milchig, der fünfte und sechste an der Luft sich röthend und milchig, alle lösten sich nicht in verdünnter Kalilauge und enthielten auf der Oberfläche ein weisses oder gelbliches Oel. Der sechste Antheil endlich zeigte keine Oeltropfen, wurde an der Luft nicht roth und löste sich klar in verdünnter Kalilauge.

Die dunkelbraune Flüssigkeit, welche als Rückstand in der Retorte geblieben war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure beinahe neutralisirt und destillirt. Es ging ein trübes Wasser über, unter welchem ein hellbraunes Oel lag. Letzteres wurde für sich destillirt, das zwischen 200 und 210° C. Uebergehende wieder destillirt und das dabei zwischen 202 — 210° Aufgefangene nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt, wobei das Destillat zwischen 202—210° gesammelt wurde. So erhielt man aus 1 Pfund Kreosot 3—4 Unzen einer *völlig farblosen Flüssigkeit von unangenehmem Geruch*, an den des Guajacols erinnernd, *einem spec. Gewicht* = 1,057 *bei* + 13° *C., leicht in verdünnter Kalilauge wie in gewöhnlicher Essigsäure löslich und an der Luft sich gelb färbend, in concentrirter Kalilauge allmählich stark sich bräunend* und gegen salpetersaures Silberoxyd, gegen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspahn und gegen Eisenoxyd-, Gold- und Platinsalze von demselben Verhalten, wie das vom Verf. früher untersuchte Kreosot. Die Zusammensetzung war in 100 Th.:

				Berechn. nach	
C	74,76	74,98	74,85	C_{24}	75,39
H	7,78	7,84	7,78	H_{15}	7,85
O	—	—	—	O_4	16,76

Trotz dessen, dass der Verf. genau Völckel's Vorschrift für die Reindarstellung des Kreosots einhielt und

ein Produkt auch die verlangten Merkmale der Löslichkeit in Kali und Essigsäure besass, hatte es doch eine erschiedene Zusammensetzung und es folgt daraus, dass ne Merkmale nicht blos für reines Kreosot, sondern auch ir andere Substanzen gelten. Dass aber der Verf. auch in anderes Produkt als Völckel vor sich hatte, zeigen ie Abweichungen im Verhalten der Substanz gegen Luft, n welcher Völckel's Präparat sich farblos hielt.

Vergleicht man die Zahlen für die Zusammensetzung les mit Kali gekochten Kreosots mit denen, welche der Verf. früher aus 8 Analysen des nicht mit Kali gekochten Kreosot erhielt, so ergiebt sich für erstere ein kleiner Mindergehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, beide haben aber einen über 2 p. C. höhern Kohlenstoff- und nahe 1 p. C. höhern Wasserstoffgehalt, als Völckel im reinen Kreosot fand.

Diese Differenz glaubt der Verf. nicht in verschiedenem Untersuchungsmaterial, sondern in einer durch die Kalilauge bewirkten Umänderung der Rohsubstanz selbst suchen zu müssen und daher auch die Annahme Völkel's, dass das mit Kalilauge auf die angegebene Art bereitete in Kali und Essigsäure lösliche Produkt das wahre reine Kreosot sei, zurückweisen zu müssen. Die Formel $C_{24}H_{14}O_5$, welche Völckel zufolge der Zusammensetzung des Bleisalzes aufstellt, betrachtet der Verf. als von eben so geringem Werth wie seine eigene $C_{24}H_{15}O_4$, da beide nur empirische sind, indem die Bleiverbindungen sich wenig zur Bestimmung des Atomgewichts eignen. Dass aber die Beständigkeit von Völckel's Kreosot an Luft und Licht das Kriterium für dessen Reinheit sei, ist eine *petitio principii*, da es doch erst bewiesen werden müsste, dass jene licht- und luftbeständige Substanz reines Kreosot sei. Der Verf. hat auch aus dem nach Völckel's Methode gereinigten Kreosot Bleiverbindungen dargestellt, aber gefunden, dass die ersten Niederschläge weniger Bleioxyd enthielten, als die letzten, dass sie schon bei 80—90° sich grau färben und schon bei gewöhnlicher Temperatur Kreosot verlieren.

Da es möglich war, dass der Verf. sein Rohprodukt nicht lange genug mit Kalilauge gekocht hatte, und daher die Abweichungen von Völckel's Resultaten hätten rühren können, so unterwarf er sein erhaltenes Produkt einer erneuten Behandlung mit Kali. Das nach den ersten 5 Stunden Uebergegangene war trübe, hatte auf der Oberfläche Oeltröpfchen und blieb an der Luft farblos, das nach zweiten und dritten 5 Stunden Destillirende färbte sich an der Luft allmählich purpurviolett und sogleich nach Zusatz von Kali; das vierte Destillat blieb farblos. Das im Retortenrückstand, wie früher, ausgeschiedene Kreosot wurde destillirt, rectificirt und besass die allgemeinen Eigenschaften wie das frühere, aber seine Zusammensetzung in 100 Theilen war:

C 73,53
H 7,68

es enthielt also nahezu 1,5 p. C. Kohlenstoff weniger.

Dieses Produkt, nochmals wie das vorige behandelt, gab wieder ein Kreosot, dessen Zusammensetzung nicht wesentlich von der letzten abwich. Aber während des Destillirens zeigte das nach 6 Stunden Uebergegangene wieder die purpurviolette Färbung.

Aus den Versuchen des Vf. und aus einer Vergleichung der verschiedenen Analysen Reichenbach's, Ettling's, Deville's, Völckel's und des Verf. folgt nur, dass das nach Reichenbach's Vorschrift bereitete Kreosot keine constante Zusammensetzung besitzt. Die Ursache davon liegt wahrscheinlich darin, dass durch fortgesetzte Behandlung mit Kalilauge die Substanz zersetzt wird und diese Zersetzung bekundet sich durch ein Aermerwerden an Kohlenstoff und Wasserstoff und Aufnahme von Sauerstoff. Der Verf. hat sich zu wiederholten Malen davon überzeugt, dass die mit Kreosot gekochte reine Kalilauge bei der Neutralisation stark aufbrauste und dasselbe that, wenn sie nach inzwischen länger fortgesetztem Kochen ein zweites und fernerhin ein drittes Mal neutralisirt wurde. Diese Annahme von der allmählichen Zersetzung des Kreosots durch kochende Kalilauge findet auch ihre

terstützung in dem analogen Verhalten des Kreosots gen Kalk, wie es Völckel selbst (s. dies. Journ. LXI, g. 512) und auch der Verf. beobachtete.

Wären die im Destillat sich röthenden Produkte wähnd der Destillation durch Einwirkung des Kalis auf die mden Beimengungen des Kreosots entstanden, so ist cht zu begreifen, warum sie in einer gewissen Zeit aufrten, sich zu bilden, und das dann farblos bleibende odukt bei erneuerter Behandlung mit Kali wieder ein der Luft sich röthendes Destillat gab. Diese Erscheing erklärt sich aber, wenn man in dem sich zersetzenden reosot selbst die Ursache sucht.

Nach dem Vorliegenden nun spricht der Verf. die uthmassung aus, dass durch Kochen mit Kalilauge das reosot allmählich Wasserstoff (nicht auch Kohlenstoff?) rliere und Sauerstoff aufnehme und dass allmählich folende Reihe entstehe:

$_{14}H_{15}O_4$ v. Gorup's erstes Produkt nach Behandlung mit Kali.

$_{14}H_{14\frac{1}{2}}O_{4\frac{1}{2}}$ „ zweites „ „ Behandlung mit Kali.

$_{14}H_{14}O_5$ Völckel's reines Kreosot.

$_{14}H_{13\frac{1}{2}}O_{5\frac{1}{2}}$ } unbekannt.
$_{14}H_{13}O_6$ }

$_{14}H_{12\frac{1}{2}}O_{6\frac{1}{2}}$ Guajacol.

Das letzte Produkt hat nach Völckel's Analysen . d. Journ. LXII, 101) eine der Formel $C_{24}H_{12\frac{1}{2}}O_{6\frac{1}{2}}$ nahe sammensetzung, welche von dieser nicht mehr abeicht, als von der von Völckel berechneten $C_{15}H_8O_4$ id in Bezug auf seine Eigenschaften steht das Guajacol ch Völckel's Angabe dem Kreosot näher als der salifigen Säure und dem Bittermandelöl.

XXVII.

Ueber die Produkte der trocknen Destillation verschiedener Torf- und Braunkohlen-Sorten.

Von

Fr. L. Sonnenschein.

Die Wichtigkeit, welche die Destillations-Produkte verschiedener bis dahin nur zum Heizen benutzter Fossilien in der Technik erlangt haben, gaben Veranlassung zu einigen nach dieser Richtung hin unternommenen Untersuchungen.

Dieselben wurden von dem Herrn L. Wagenmann in meinem Laboratorium mit besonderer Berücksichtigung der Ausbeute an, als Beleuchtungsmaterial zu verwendenden flüchtigen Körper ausgeführt, worüber ich hier Folgendes mittheile.

Es wurden 2 Sorten Torf, 3 Braunkohlen, von welchen 2 aus der Mark Brandenburg und eine aus der Provinz Sachsen stammten, und endlich ein bituminöser Schiefer aus Neuwied untersucht.

Zur Destillation wurde eine Quecksilberflasche von Schmiedeeisen mit eingeschraubtem Eisenrohr benutzt; dem eisernen Rohr war ein Vorstoss mit rechtwinklig gebogenem Glasrohr derartig angepasst, dass die sich verdichtenden Produkte nicht in die Retorte zurückfliessen konnten. Das untere Ende der Glasröhre war durch eine zweifach-durchlöcherte Cautschukkappe mit einem Kolben luftdicht in Verbindung gesetzt, aus welchem eine 2te doppelt-gebogene Glasröhre nach Art der Wulf'schen Flaschen zu einem 2ten Kolben führte, aus welchem vermittelst eines Rohres die gasförmigen Körper entweichen konnten.

Beide Kolben und selbst ein Theil des Glasrohrs befanden sich unter Wasser und wurde die Kühlung der-

artig geleitet, dass das Verbindungsrohr beider Kolben vollständig kalt blieb. Die ungefähr 5 Stunden dauernde Operation wurde so geführt, dass sich die Temperatur erst sehr allmählich steigerte, um eine Zersetzung der Theerdämpfe möglichst zu vermeiden.

Die Erscheinungen waren bei den verschiedenen Destillationen fast gleich. Zuerst beim schwachen Erwärmen entwickelte sich Wasserdampf, worauf bald eine Kohlensäure-Entwicklung eintrat. Allmählich trat nun neben dieser Kohlenoxydgas auf, welches immer mehr zunahm, bis zuletzt fast nur dieses Gas sich zeigte, welches aber in den meisten Fällen (nur bei den Torfen nicht) mit Schwefelwasserstoff untermengt war.

Mit der Gasentwicklung trat auch die Theerbildung ein, welche sich durch Oeltropfen, die auf dem condensirten Wasser schwammen, kund gab. Beim weitern Fortgang der Operation wurden die Flammen der Gase leuchtender, bis zuletzt sich fast nur Kohlenwasserstoffe, in ihrer Leuchtkraft dem Steinkohlengase ähnlich, entwickelten. Gegen Ende der Destillation, wo auch die obere Seite der Retorte bis zum schwachen Glühen erhitzt wurde, stellte sich die stärkste Gasentwicklung ein, wobei die Gase während einer halben Stunde bei einer 3 Linien weiten Ausströmungsöffnung eine 11 Zoll lange hell leuchtende Flamme unterhielten. Durch rauchende Salpetersäure geleitet zeigten die flüchtigen Produkte einen Gehalt an Benzin.

Die Ausbeute war folgende:

I. Torf a.

Ein Stecktorf von dunkelbrauner Farbe und dichter Structur. Bei 110° verlor er 33,85 p. C. Wasser. Er lieferte 6,76 p. C. Asche.

Bei der trocknen Destillation wurden erhalten:

28,70 Coak,
50,01 Wasser, welches 0,32 Ammoniak enthielt,
4,89 Theer,
17,40 gasförmige Körper.

Der Theer lieferte bei wiederholter Destillation:

8,90 leichtes Oel (Photogène),
22,56 schweres Oel,
39,73 Paraffin-Masse,
22,60 kohligen Rückstand,
6,21 flüchtige Körper.

Der Brennwerth wurde nach Berthier durch Schmelzen der Substanz mit Bleioxyd aus dem erhaltenen Bleiregulus bestimmt. Es ergab sich für den Torf = 22,84, für den Coak desselben = 43,79.

II. Torf b.

Baggertorf, von brauner Farbe und faseriger Structur.

Wassergehalt bei 110° = 36,23 p. C.
Asche = 5,49 „

Resultat der trocknen Destillation:

25,67 Coak,
58,03 Wasser (Ammoniak 0,25),
5,19 Theer,
11,11 Gase.

Der Theer liefert:

7,32 leichtes Oel,
21,66 schweres Oel,
46,03 Paraffin-Masse,
12,77 kohligen Rückstand,
12,22 Gase.

Der Torf zeigte nach Berthier 21,10, der Coak 57,61 Wärmeeinheiten. Der Coak von beiden Torfsorten war ziemlich fest.

Der Ammoniakgehalt wurde bei den Torfen durch Titriren bestimmt. Bei den folgenden Destillationen war das Wasser entweder sehr wenig alkalisch oder gar sauer. Um die Säure nachzuweisen, wurde das Wasser mit kohlensaurem Kali abgedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure destillirt. Es wurde hierbei ausser Essigsäure noch *Buttersäure* aufs unzweifelhafteste dargethan.

III. Märkische Braunkohle a.

Feste harte Kohle von dunkelbrauner matter Farbe. n einigen Stellen ist Eisenvitriol ausgewittert. Spec. ew. 1,369.

Wassergehalt bei 110° gef. 29,27 p. C.
Asche „ „ „ 7,018 „

Resultat der trocknen Destillation:
37,66 Coak,
36,69 Wasser (Ammoniak bestimmt),
5,96 Theer,
19,69 Gase darunter viel Schwefelwasserstoff.

Der Theer liefert:
8,05 leichtes Oel,
45,47 schweres Oel,
28,52 Paraffin-Masse,
13,09 kohligen Rückstand,
4,87 flüchtige Produkte,

Die Braunkohle ergab 23,60 der Coak 51,02 Wärmeinheiten.

IV. Märkische Braunkohle b.

Hellbraune nach dem Eintrocknen zerfallende Masse it holzigen Stücken untermischt. Spec. Gew. 1,252 p. C.

Wassergehalt 39,58 p. C.
Asche 3,43 „

Resultat der trocknen Destillation:
30,43 Coak,
48,41 Wasser, Essig- und Buttersäure haltend.
4,02 Theer,
17,14 Gase.

Der Theer liefert:
9,10 leichtes Oel,
38,93 schweres Oel,
39,43 Paraffin-Masse,
9,30 kohligen Rückstand,
3,24 flüchtige Produkte.

Die Braunkohle ergiebt 23,34 der Coak 55,21 Wärmeeinheiten.

V. Sächsische Braunkohle.

Dunkelbraune in kleinere Stücke zerfallene Kohle. Spec. Gew. 1,209.

Wassergehalt	45,258	p. C.
Asche	9,83	„

Resultat der trocknen Destillation:

37,36 Coak,
9,51 Theer,
49,85 Wasser,
0,20 Ammoniak,
0,04 Brandöl,
13,04 Gase.

Der Theer liefert:

8,51 leichtes Oel,
41,48 schweres Oel,
41,10 Paraffin haltende Masse.
5,55 kohligen Rückstand,
3,36 flüchtige Produkte.

VI. Bituminöser Schiefer von Neuwied.

Von grauer Farbe sehr spaltbar. Spec. Gew. 1,264.

Wassergehalt	19,9	p. C.
Asche	23,52	„

Resultat der trocknen Destillation:

35,69 Rückstand (ungefähr $^1/_3$ Kohle),
32,09 Wasser (Ammoniak haltend),
25,11 Theer,
7,11 Gase.

Der Theer liefert:

32,50 leichtes Oel,
6,33 schweres Oel,
51,25 Paraffin-Masse,
8,92 kohligen Rückstand,
1,00 flüchtige Produkte.

Zusammenstellung der zur Beleuchtung verwendbaren Produkte der trocknen Destillation von 100 Theilen:

	Leichtes Oel.	Schweres Oel.	Paraffin-Masse.	Summe.
I. Torf a.	0,435	1,103	1,943	3,481
II. do. b.	0,380	1,124	2,389	3,893
III. märkische Braunkohle a.	0,480	2,710	1,700	4,890
IV. do. b.	0,366	1,565	1,585	3,516
V. sächsische Braunkohle	0,810	3,940	3,910	8,660
VI. bituminöser Schiefer	8,160	1,590	12,870	22,620

XXVIII.
Ueber einige Verbindungen des Aethylamins.

Von

Fr. L. Sonnenschein.

Herr Dr. Emil Meyer hat sich längere Zeit in meinem Laboratorium mit Untersuchungen über künstliche organische Basen beschäftigt und darüber eine Dissertation geschrieben, aus welcher ich hier Folgendes entnehme.

Trennung des Aethylamins von Ammoniak.

Da weder die salzsauren noch die schwefelsauren Salze dieser beiden Basen sich durch Behandeln mit absolutem Alkohol vollständig genau trennen lassen, so wurde folgendes Verfahren mit sehr gutem Erfolg befolgt: Die beiden Basen wurden mit Weinsteinsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch saure Salze entstanden. Das Aethylaminsalz ist unkrystallisirbar und bildet beim Abdampfen einen gelben Syrup, der beim Erkalten zu einer harzartigen

*) *De basibus organicis, quae arte gignuntur. Dissertatio inauguralis Berol. Novbr. 1855.*

amorphen Masse erstarrt, die sehr löslich in Alkohol ist und sich auf diese Weise leicht von dem entsprechenden Ammoniaksalz trennen lässt.

Anwendung desselben zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde.

Die Lösung dieser beiden Basen wurde mit einem Ueberschuss von Aethylamin versetzt. Hierbei blieb die Thonerde unter Ausscheidung des Eisenoxyds gelöst. Aus der Auflösung wurde dieselbe nun entweder durch Abdampfen und Glühen gewonnen oder nachdem vorher mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war, durch kohlensaures Ammoniak gefällt.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Angewandte Subst.		Resultat.
	I.	
0,215 $\ddot{\text{Al}}$		0,214 $\ddot{\text{Al}}$
0,740 $\ddot{\text{Fe}}$		0,740 $\ddot{\text{Fe}}$
	II.	
0,648 $\ddot{\text{Al}}$		0,650 $\ddot{\text{Al}}$
0,145 $\ddot{\text{Fe}}$		0,144 $\ddot{\text{Fe}}$

Verhalten des schwefelsauren Aethylamins.

Das schwefelsaure Aethylamin, welches zerfliesslich und schwer krystallisirbar ist, giebt beim Kochen einen deutlichen Aethylamingeruch. Beim Destilliren in einer Retorte gehen nachweisbare Mengen der Basis über, indess der Rückstand eine huminartige Masse abscheidet und sauer reagirt. Eine Ammoniakbildung findet hierbei nicht statt.

Dieses Salz verbindet sich mit schwefelsaurer Magnesia zu einer krystallisirbaren Doppelverbindung. Vermischt man die Lösung beider so, dass das Aethylaminsalz im Ueberschuss vorhanden bleibt, so erhält man einen Syrup, der durch Alkohol gefällt wird. Nach einigen Stehen scheiden sich Krystalle ab, die durch Waschen mit Alkohol von dem überschüssigen Aethylaminsalz befreit und dann durch Umkrystallisiren rein erhalten werden können. Sie bilden durchsichtige Säulen.

2,185 Grm. des zwischen Papier getrockneten Doppelsalzes verloren in ungefähr 6 Wochen über Schwefelsäure an Gewicht 0,442 Grm. = 19,31 p. C.

0,334 Grm. dieser verwitterten Krystalle gaben 0,440 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 45,26 p. C. $\ddot{S}$.

Hiernach erhalten die frischen Krystalle 36,52 p. C. $\ddot{S}$.

0,957 Grm. verwitterte Krystalle verloren bei 100° an Gewicht 0,129 Grm. = 13,47 p. C., und hinterliessen 0,319 Grm. $\dot{M}g\ddot{S}$ = 33,33 p. C.

Demnach enthält die frische Substanz 26,89 p. C. $\dot{M}g\ddot{S}$ und verliert bei 100° 30,18 p. C.

Hieraus ist nicht mit Bestimmtheit zu ersehen, ob die Krystalle 6 oder 7 At. Wasser enthalten. Sieben Atome sind am wahrscheinlichsten vorhanden. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass es schwer hält durch Papier alle Feuchtigkeit zu entfernen, eben so ist durch das Trocknen bei 100° ein Verlust an Aethylamin möglich. Ueber Schwefelsäure sind sehr wahrscheinlich 4 At. Wasser verloren gegangen. Zur Vergleichung folgen hier die gefundenen Werthe mit den Formeln zu 6 und zu 7 At. $\dot{H}$ zusammengestellt.

	Berechn. mit 7 At. $\dot{H}$.	Berechn. mit 6 At. $\dot{H}$.		Gefunden.
1$\dot{M}g$	9,26	9,61		8,96
2$\ddot{S}$	30,84	38,46		36,52
4$\dot{C}_4\dot{H}_4\dot{N}$,$\dot{H}$	24,83	25,95	Aethylamin	54,52
7$\dot{H}$	28,97	25,96	und Wasser	
	100,00	100,00		100,00

Ausser diesem Salz wurden noch krystallisirbare Verbindungen des Aethylamins mit schwefelsaurem Kupferoxyd und mit Kupferchlorid erhalten.

Phosphorsaure Aethylamin-Magnesia.

Aethylaminsalze in gehöriger Menge zugesetzt verhindern die Fällung der Magnesia ähnlich den Ammoniaksalzen. Phosphorsaures Natron bringt jedoch in einer solchen Auflösung einen voluminösen Niederschlag hervor,

der aber nach einigem Stehen krystallinisch wird. Das Salz ist bei weitem löslicher als das entsprechende Ammoniaksalz. Diese Verbindung ist von sehr geringer Beständigkeit, denn sie verliert schon über Schwefelsäure sämmtliches Wasser und einen Theil des Aethylamins*), während bei 100° noch ein Theil des letztern entweicht, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Ueber Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei 100° 18,22 p. C. und hinterlässt beim Glühen 72,46 p. C. $\dot{Mg}_2\ddot{\dot{P}}$.

0,353 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,291 $\dot{Mg}_2\ddot{\dot{P}}$, oder die über Schwefelsäure getrocknete enthielt 67,51 p. C. $\dot{Mg}_2\ddot{\dot{P}}$.

	Berechnet.
$\dot{Mg}_2\ddot{\dot{P}}$	= 67,48
$4C_7\dot{H}\dot{N}\dot{H}$	= 32,52
	100,00

0,270 Grm. zwischen Papier getrocknete Substanz verliert bei 100° = 0,975 = 36,11 p. C., bei 120° 39,82 p. C. und hinterlässt 44,63 p. C. $\dot{Mg}_2\ddot{\dot{P}}$.

Diesem entspricht $4C_7\dot{H}\dot{N}\dot{H}$ = 21,49 p. C., es bleibt dann für Wasser der Rest = 33,88 p. C., d. i. etwas weniger als 10 At. $\dot{H}$. Die Krystalle verlieren ausserordentlich leicht Aethylamin, denn bei der Bestimmung mit Platinchlorid wurde immer zu wenig gefunden.

Die Formel: $\dot{Mg}_2 4C_7\dot{H}\dot{N}\dot{H}\ddot{\dot{P}} + 10\dot{H}$ stimmt noch am besten mit den gefundenen Werthen überein nach folgender Zusammenstellung:

	Berechnet.	Gefunden.
$\dot{Mg}_2\ddot{\dot{P}}$	43,62	44,63
$4C_7\dot{H}\dot{N}\dot{H}$	55,38	
10 At. $\dot{H}$		

Aus einer neutralen Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, phosphorsaurem Natron und schwefelsaurem

*) Analog dem entsprechenden Ammoniaksalz. Gmelin, Handb. 5. Aufl. II, p. 224.

Aethylamin scheiden sich Prismen aus, die aber schon in der Flüssigkeit undurchsichtig werden und sich nicht wieder auflösen.

Aethylamin-Alaun.

T. v. Alth*) hat schon früher einen Methylamin- und einen Aethylamin-Alaun dargestellt. Bei der Wiederholung dieser Versuche wurde mit der grössten Sorgfalt die Reinheit des dazu verwandten Aethylamins vorher festgestellt, welches hierbei um so nothwendiger ist, als der Thonerdegehalt des Aethylamin-Alauns von dem des Ammoniak-Alauns wenig abweicht.

Die Krystalle waren sehr schöne Oktaëder und ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.	III.
	p. C.	p. C.	p. C.
$\ddot{Al}$	11,66	11,18	9,86
$\ddot{S}$	33,92		

Der Aethylamin-Alaun enthält:

10,6 p. C. $\ddot{Al}$ und 32,98 p. C. $\ddot{S}$.

Der Ammoniak-Alaun enthält:

11, 34 p. C. $\ddot{Al}$ und 35,29 p. C. $\ddot{S}$.

Bei diesen Arbeiten wurde ebenfalls die Angabe v. Alth's bestätigt, dass der Aethylamin-Alaun zuweilen Prismen bildet, die beim Umkrystallisiren wieder in Oktaëder übergeführt werden können. Zuweilen wurden nämlich ausgezeichnete Prismen erhalten, die aber nicht der Analyse unterworfen werden konnten, weil sie zu innig mit kleinen Oktaëdern untermengt waren. Durch Auflösen und Abdampfen gingen dieselben stets wieder in Oktaëder über.

Molybdänsaures Aethylamin.

Molybdänsäure löst sich leicht in Aethylamin auf. Beim Verdunsten über Chlorcalcium setzen sich weisse Schuppen ab, die beim Eintrocknen rothbraun werden und endlich beim Liegen gleichmässig eine braune Farbe an-

*) Annalen der Chem. u. Pharm. T. XCI, p. 170.

nehmen. Die Molybdänsäure wurde in denselben theils als $\ddot{M}o$ theils dadurch bestimmt, dass sie mit einer gewogenen Menge Bleioxyd geglüht und der Rückstand wieder mit Salpetersäure oxydirt wurde. Das Aethylamin wurde durch Platinchlorid bestimmt. Die Krystalle verlieren fortwährend Aethylamin unter Bildung eines noch saurern Salzes, wesshalb die gefundene Menge der Basis auch zu niedrig ausgefallen ist.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
$2\ddot{M}o$	72,23	72,22	73,03
$4C_7H_9\dot{N}H$	27,77	22,77	—

Phosphor-molybdänsaures Aethylamin.

Das früher von mir angegebene Reagens auf Ammoniak*) nämlich Phosphormolybdänsäure bringt auch in Aethylaminlösungen einen gelben Niederschlag hervor. Derselbe ist aber heller gefärbt und von flockiger käsiger Beschaffenheit. Er ist in Wasser, Säuren und in Salzlösungen löslicher als der entsprechende Ammoniakniederschlag, übrigens aber amorph. Die andern flüchtigen Basen, so wie viele Alkaloïde verhalten sich ähnlich, worüber die Arbeiten fortgesetzt und demnächst weitere Mittheilungen gemacht werden.

Obgleich nun nach allen Erfahrungen das Aethylamin mit dem Ammoniak eine sehr grosse Analogie hat, so weicht es doch in vielen Beziehungen davon ab. Besonders findet diese Abweichung in seinem Verhalten gegen Quecksilberchlorid statt.

Wird Quecksilberlösung so durch Aethylamin gefällt, dass erstere im Ueberschuss ist, so fällt ein weisser Niederschlag, der nicht vollständig ausgewaschen werden kann, da sich fortwährend Quecksilber löst. Durch die Analyse wurde gefunden:

75,03 p. C. Hg
15,21 „ Cl

*) Dies. Journ. Bd. LVI, p. 302.

Ausserdem ist in demselben Aethylamin und Sauerstoff enthalten. Am wahrscheinlichsten ist er nach dieser Formel zusammengesetzt: $4Hg\overline{Cl} + Hg\overline{N}H(4C5H) + 2\dot{H}g$ denn:

	Berechnet.	Gefunden.
7Hg	= 75,06	75,03
4Cl	= 15,18	15,21

Wendet man bei der Darstellung des Niederschlags Aethylamin im Ueberschuss an, so wird ein anderes Produkt erhalten. Tröpfelt man nämlich Quecksilberchlorid in Aethylamin, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, der durch das Hinzutröpfeln von mehr Chlorid weiss, aber dann durch Umrühren wieder gelb wird. Dieser Niederschlag ist flockig, in Wasser unlöslich, daher leicht auszuwaschen. In Säure ist derselbe schwer, am leichtesten noch in Chlorwasserstoffsäure löslich, wird jedoch im äussern Ansehn von jeder Säure verändert. Mit Kali entwickelt sich kein Aethylamin, die Farbe wird jedoch braungelb. In diesem Niederschlag wurden gefunden:

Hg	85,65
Cl	8,52
C	1,38
H	0,34
N	0,80
O	3,31

Aus diesen Zahlen lässt sich keine Formel mit einiger Sicherheit entwickeln.

Diäthylamin und Triäthylamin lieferten mit Quecksilberchlorid ähnliche Niederschläge von entsprechender procentischer Zusammensetzung, aus welcher sich jedoch ebenso wenig als bei der vorhergehenden Verbindung eine rationelle Formel feststellen lässt, da wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Verbindungen gefällt wird.

Das nicht flüchtige Teträthylammoniumoxyd verhielt sich gegen Quecksilberchlorid ganz verschieden, indem reines Oxyd, oder, wenn das Alkali Kohlensäure enthielt, ein Gemenge von Oxyd und Chlorid, in einem Falle $Hg\overline{Cl} + 3\dot{H}g$ gefällt wird.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass bei den zahlreichen bei dieser Arbeit unternommenen Elementar-Analysen Pfropfen von Cautschuk mit sehr gutem Erfolgt an-

gewandt wurden. Dieselben werden aus durchbohrten Cylindern von vulkanisirtem Cautschuk angefertigt, sie sind sehr dauerhaft, schliessen vollkommen luft- und wasserdicht und haben keine hygroskopische Oberfläche.

XXIX.

Ueber Rubian und dessen Zersetzungsprodukte.

Von

Edw. Schunck.

(Dritter Theil.)

(Chem. Gaz. Septbr. 1855. No. 310, p. 357.)

(Fortsetzung von Bd. LIX, p. 488.)

Ausser den in den frühern Mittheilungen erwähnten Zersetzungsprodukten des Rubians durch Säuren oder Alkalien giebt es noch andere intermediäre, welche ihre Bildung theilweise der Mitwirkung des Sauerstoffs verdanken.

Wenn wässrige Rubianlösung mit Alkalien, alkalischen Erden oder zweifach-kohlensauren Erden und Luft in Berührung ist, so bilden sich unter Aufnahme von Sauerstoff drei bestimmte Verbindungen: *Rubianinsäure*, *Rubidehydran* und *Rubihydran*, ausserdem ein wenig Essigsäure, bisweilen auch Rubiadin und Zucker in geringen Mengen. Das Bleioxyd ist im Stande, dieselbe Zersetzung des Rubians zu bewerkstelligen, und daher mussten die von Kuhlmann und Berzelius für die Bereitung des Xanthins und von Rochleder für die Darstellung der Rubierythrinsäure vorgeschlagenen Methoden ein mit Zersetzungsprodukten des Rubians behaftetes Produkt liefern.

Die *Rubianinsäure* ist löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; sie krystallisirt in gelben seidenglänzen-

den Nadeln und giebt beim Erhitzen ein Sublimat von Alizarin. Durch starke Säuren, Alkalien und Erythrozym zerfällt sie in Alizarin und Zucker. Ihre Lösung schmeckt bitter und giebt mit Kali und Ammoniak flohfarbene Nadeln, mit Natron rothe schwer lösliche Körner, alle drei Salze sind von geringer Beständigkeit. Das Baryt- und Kalksalz erhält man als rothe Niederschläge durch doppelte Zersetzung.

Durch basisch-essigsaures Bleioxyd fällt die Säure vollständig nieder und die rothe Fällung gleicht ganz der aus Rubian mittelst desselben Salzes ausgeschiedenen.

Die Säure selbst besteht aus $C_{52}H_{29}O_{27}$ und ihre Salze aus $\dot{R}C_{52}H_{28}O_{26}$, das Barytsalz aus $\dot{B}aC_{52}H_{28}O_{26} + \dot{H}$.

Die Zersetzung der Säure in Zucker und Alizarin veranschaulicht die Gleichung $C_{52}H_{29}O_{27}$ und $5\dot{H} = 2.C_{14}H_5O_4$ und $2\ C_{12}H_{12}O_{12}$. Darnach sollte man aus ihr 43,45 p. C. trocknes Alizarin erhalten; der Versuch ergab 42,47 und 45,17 p. C.

Die Säure bildet sich aus Rubian unter Aufnahme von 10 Atomen Sauerstoff: $C_{56}H_{34}O_{30}$ und $10\ O = C_{52}H_{29}O_{27}$, $4\ddot{C}$ und $5\dot{H}$. Dies ist das erste Beispiel, dass sich ein Glucosid durch einen Oxydationsprocess bildet. (Man kann aber dies streng genommen nicht sagen, da ja die Muttersubstanz, das Rubian, selbst ein Glucosid ist. (D. Red.)

Dass bei der Rubianinsäure aus Rubian die Einwirkung des Sauerstoffs wesentlich nothwendig ist, beweist die Thatsache, dass eine Rubianlösung mit Alkalien unter Abschluss der Luft keine Rubianinsäure liefert.

Rochleder's Ruberythrinsäure scheint beim ersten Anblick mit der Rubianinsäure identisch zu sein. Indessen ist die Beschreibung der Eigenschaften von Rochleder's Säure so wenig genau, und die von ihm gegebene Zusammensetzung so abweichend, dass man vorläufig beide Säuren als verschieden betrachten muss.

Rubidehydran und *Rubihydran* sind dem Rubian zum Verwechseln ähnlich, unterscheiden sich aber vom letztern dadurch, dass sie mit Alkalien keine Rubianinsäure liefern.

Die Zusammensetzung des Rubidehydrans ist $C_{56}H_{32}O_{28}$ d. h. Rubian $- 2\dot{H}$, die des Rubihydrans $C_{56}H_{30}O_{25}$ d. h. Rubian $+ 5\dot{H}$. Beide Substanzen geben, durch starke Säuren zersetzt, dieselben Produkte, nämlich Alizarin, Rubiretin, Verantin, Rubiadin und Zucker, und demnach dieselben Produkte wie das Rubian durch Alkalien. Daher scheint es wahrscheinlich, dass bei letzterer Zersetzung das Rubian zuerst in Rubidehydran oder Rubihydran oder in beide übergeht.

Da *Rubiadin* aus dem Rubihydran in reichlicher Menge und grosser Reinheit sich erhalten liess, so wurden seine Eigenschaften und Zusammensetzung nochmals genauer studirt, und es fand sich, dass seine Formel $C_{32}H_{12}O_9$ sei, dass es also 1 Atom Wasser mehr enthält als nach den frühern Analysen.

Chlor und Rubian.

Wenn man durch die wässrige Lösung des Rubians Chlor leitet, so entfärbt sie sich und es scheiden sich gelbe oder orangefarbige Flocken aus, während sich in der Lösung Zucker findet.

Die Flocken scheiden sich aus alkoholischer Lösung in kleinen orangefarbigen Nadeln aus, die ein chlorhaltiges Zersetzungsprodukt sind und *Chlorrubian* genannt werden. Das Chlorrubian löst sich schwieriger in Wasser als in Alkohol und bildet mit kaustischen und kohlensauren Alkalien blutrothe Lösungen, mit Baryt und Kalkerde rothe unlösliche Verbindungen. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

Da die Zusammensetzung des Chlorrubians $C_{44}H_{27}O_{24}Cl$ ist, so entsteht es aus Rubian so: $C_{56}H_{34}O_{30}, 6\dot{H}$ und $2Cl = C_{44}H_{27}O_{24}Cl, C_{12}H_{12}O_{12}$ und $2HCl$.

Durch starke Säuren wird das Chlorrubian in Zucker und $C_{32}H_{12}O_9Cl$ d. h. *Chlorrubiadin* zerlegt ($C_{44}H_{27}O_{24}Cl = C_{32}H_{12}O_9Cl, C_{12}H_{12}O_{12}$ und $3\dot{H}$).

Das Chlorrubiadin scheidet sich aus erkaltender alkoholischer Lösung in gelben glänzenden Nadeln aus. Es ist unlöslich in siedendem Wasser, wird von verdünnter Salpetersäure nicht zersetzt, aber von concentrirter

(1,52 spec. Gew.) gelöst und zerlegt. In Aetz- und kohlensauren Alkalien löst es sich mit rother Farbe, mit Baryt giebt es eine in langen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Aus Rubiadin liess sich direct nicht Chlorrubiadin gewinnen und letzteres konnte auch nicht durch Entziehung von Chlor und Substitution von Wasserstoff in Rubiadin verwandelt werden.

Den aus Chlorrubian entstandenen Zucker kann man im krystallisirten Zustande mit allen Eigenschaften des Traubenzuckers erhalten.

Behandelt man Chlorrubian mit Aetznatron, so bilden sich ausser Chlornatrium Verantin, Rubiretin, eine dem Rubiadin ähnliche Substanz, Zucker und ein gelblich brauner Körper, *Oxyrubian* genannt, der in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslich ist und wahrscheinlich aus $C_{44}H_{14}O_{12}$ besteht.

Wird Chlorrubian weiter der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, so entsteht ein weisser Körper, *Ueberchlorrubian*, welcher aus alkoholischer Lösung in farblosen, vierseitigen Tafeln krystallisirt, in Wasser und Aetzalkalien unlöslich ist und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigt werden kann. Das Ueberchlorrubian besteht aus $C_{44}H_9O_{15}Cl_9$ und wird durch kochende Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. gelöst, aber nicht zersetzt.

Das Chlorrubian ist also eine gepaarte Zuckerverbindung wie das Chlorsalicin.

XXX.

Ueber die Amide der fetten Säuren.

Die weiterhin beschriebenen Verbindungen, welche Thom. H. Rowney (*Chem. Gaz. Octbr.* 1855. *No.* 311, *p.* 361 aus *Transc. of the Roy. Soc. of Edinburgh XXI. P. II.*) dargestellt hat, sind auf folgende Art gewonnen:

Es wurden 1 Vol. Oel, 2 Vol. Alkohol und 4 Vol. starker Ammoniakflüssigkeit in einem mittelst eines festgebundenen Korks verschlossenen Gefäss an einem warmen Orte stehen gelassen und öfters umgeschüttelt, bis nach einiger Zeit die ganze Masse beinahe fest geworden.

Gereinigt wurde das erhaltene Produkt, nachdem es durch ein Zeugfilter abgeseiht und gepresst war, durch Waschen mit Wasser, Auflösen in warmem Alkohol, Auskrystallisiren, Waschen mit verdünntem Alkohol und Wiederholen der genannten Operation. Wenn die Amide rein sind, bleiben sie an der Luft vollkommen weiss, sonst werden sie gelb und harzig.

Die ursprünglichen ammoniakalischen Lösungen gaben beim Verdampfen im Wasserbade eine beträchtliche Menge einer dunklen öligen oder harzigen Masse und etwas Amid.

Die zur Analyse verwendeten Proben wurden im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet und mit $\dot{P}b\ddot{C}r$ verbrannt. Die Stickstoffbestimmung geschah nach der von Mitchell modificirten Peligot'schen Methode, indem die durch Blauholz gefärbte überschüssige Schwefelsäure mit Aetznatron neutralisirt wurde.

Der Schmelzpunkt wurde nach dem bekannten Verfahren in dünnen Glasröhren ermittelt.

Folgendes sind die Resultate der Untersuchung:

Das *Mandelöl* wird leicht angegriffen und giebt reichliche Ausbeute. Das Amid ist leicht in warmem Alkohol löslich und scheidet sich in warzenförmigen Krystallgruppen aus. Es ist unlöslich in Wasser und wird durch siedende Kalilösung nicht, aber durch schmelzendes Kalihydrat zersetzt. Es beginnt bei 79° C. zu schmelzen, ist völlig flüssig bei 81° C. und wird bei 78° C. fest, bleibt aber halb durchsichtig. Seine Zusammensetzung in 100 Theilen ist:

					Atome.	Berechn.
C	76,25	76,64	76,76	76,25	36	76,86
H	12,35	12,19	—	—	35	12,45
O					2	5,71
N	4,52	4,67	—	—	1	4,98

Die ammoniakalischen Mutterlaugen gaben bei Zusatz von Salzsäure eine ölartige Substanz, die in ammoniakalischer Lösung mit BaCl ein unlösliches Salz von der Zusammensetzung des ölsauren Baryts lieferte.

Das aus dem Mandelöl mittelst salpetriger Säure erhaltene *Elaïdin* giebt ein reichliches Amid, welches gereinigt in glänzenden farblosen Nadeln anschiesst, leicht in Alkohol sich löst und sonst dem vorigen gleicht. Es beginnt bei 92° C. zu schmelzen, ist bei 94° C. flüssig und erstarrt bei 91° C. zu einer undurchsichtigen Masse. Die Analyse ergab die procentige Zusammensetzung:

			Atome.	Berechnet.
C	76,72	76,16	36	76,86
H	12,68	12,72	35	12,45
N		4,88	1	4,98
O			2	5,71

Das *Ricinolamid* hat der Verf. nicht näher untersucht, da schon Bouis dasselbe beschrieben hat (s. dies. Journ. LIV, p. 46). Die Mutterlauge davon giebt auf die oben beim Oleïnamid erwähnte Art ein Barytsalz, welches ricinolsaurer Baryt ist. Es ergiebt sich dies daraus, dass das Ricinolamid schon in der Kälte durch Säuren etwas zerlegt wird und so mags auch beim Oleïnamid sein.

Das aus Ricinusöl durch salpetrige Säure erhaltene *Palmin* verhält sich wie Elaïdin und liefert ein dem Elaïdinamid sehr ähnliches Amid, welches bei 91° C. zu schmelzen anfängt, bei 93° flüssig ist und bei 89° erstarrt. Es besteht aus:

				Atome.	Berechnet.
C	72,50	73,27	72,59	36	72,72
H	11,73	12,04	11,97	35	11,78
N	4,79			1	4,71
O				4	10,79

Das *Leinöl* wird, wie die andern trocknenden Oele, schwer durch Ammoniak angegriffen und liefert nur wenig Ausbeute an Amid. Letzteres ist leicht in Alkohol löslich und scheidet sich in warzenförmigen Gruppen aus, sein Schmelzpunkt ist 100° C. und bei 97° erstarrt es. Seine Zusammensetzung ist:

			Atome.	Berechnet.
C	75,31	75,18	34	75,83
H	13,03	13,01	35	13,01
N	5,01	5,04	1	5,20
O			2	5,96

Dies ist die Formel des sogenannten Margaramids, das Amid ist also ein Gemenge oder eine Verbindung zweier andern.

Das *Mohnöl* liefert leichter als Leinöl ein Amid, welches ebenfalls in warzigen Gruppen krystallisirt, bei 103° C. schmilzt, leicht in Alkohol löslich ist und die Zusammensetzung des sogenannten Margaramids hat.

Das *Crotonöl* giebt nur sehr wenig Amid und dieses muss oft umkrystallisirt werden. Rein bildet es warzige Gruppen von 100° C. Schmelzpunkt und wie es scheint der Zusammensetzung des Margaramids.

Der *Robbenthran* giebt eine reichliche Menge Amid, welches aus Alkohol mehrmals krystallisirt ein krystallinisches Pulver von 82° C. Schmelzpunkt und der Zusammensetzung des Oleïnamids liefert.

Der *Leberthran* wird nur schwierig von Ammoniak angegriffen und liefert wenig Amid. Dies ist leicht in Alkohol löslich, von 93° C. Schmelzpunkt, wird bei 91° fest und durchsichtig und hat folgende Zusammensetzung:

C	75,60	75,79			
H	13,03	12,95			
N			4,32	4,42	4,29.

Diese Zahlen stimmen in C und H mit der Formel des Margaramids, aber der N ist 1 p C. zu niedrig. Spätere Versuche müssen das Weitere lehren.

In Bezug auf die Schmelzpunkte, die von frühern Experimentatoren für einige der Amide angegeben sind, bemerkt der Verf., dass sie alle zu niedrig ausfallen und dass dies von schwer zu entfernenden Beimengungen herrührt. Der Verf. glaubt, dass selbst dies für die von ihm ermittelten Schmelzpunkte der Amide aus dem Leinöl und Crotonöl gelte, welche augenscheinlich Margaramid seien. Dasselbe gelte wahrscheinlich auch vom Ricinolamid und Isocetamid Bouis'.

XXXI.
Zusammensetzung des Hämatoïdins.

Von
Ch. Robin.

(Compt. rend. t. XLI. (No. 14.) 1855, p. 506.)

Durch Vermittlung des Herrn Mercier erhielt ich gegen 3 Grm. einer krystallisirten Substanz, welche sich in einer Wassergeschwulst der Leber eines Menschen gebildet hatte und welche identisch war mit den bisher öfter beobachteten Krystallen, welche sich im thierischen Organismus in ausgetretenem Blut, bei dessen Stagnirung bilden. Bekanntlich ist dieser Körper Hämatoïdin genannt worden.

Der von Chevreul 1827 unter dem Namen Hämatosin beschriebene Blutfarbstoff, welcher, obwohl mit Unrecht, von einigen Chemikern auch Hämatin genannt wird, obschon Chevreul mit letzterem Namen den Farbstoff von *Hæmatoxylon campechianum, L.* belegt hat, ist bekanntlich nicht krystallisirbar. Es bilden sich fast jedesmal, wenn durch Blutungen im lebenden Organismus sich Blut in die Gewebe ergossen hat, nach 4 oder 5 Tagen mikroskopische kleine, sehr schöne Krystalle, zuweilen aus nadelförmigen Gruppen bestehend. Die meisten derselben bilden schiefe Prismen mit rhombischer Basis und sind von schön rother Farbe. Diese Krystalle sind 1830 von Everard Home, 1842 von Rokitansky, 1843 von Scherer, 1846 von Zwicky und 1847 von Virchow unter dem Namen Hämatoïdin beschrieben worden. Die chemische Analyse derselben zeigt, dass das krystallisirbare Hämatoïdin aus dem nicht krystallisirbaren Hämatosin durch Austreten des ganzen Eisengehaltes und Aufnahme von einem Aequiv. Wasser entsteht.

Das in Prismen so wie das in Nadeln krystallisirte Hämatoïdin ist ziemlich hart, brüchig und bricht das Licht stark unter dem Mikroskop. Die Krystalle sind im Innern von lebhaft orangerother oder ponceaurother Farbe, an

den Kanten und Ecken von dunkel carminrother Farbe. Im auffallenden Lichte haben die von allen Unreinigkeiten befreiten Krystalle eine dem Quecksilberjodid oder dem Alizarin ähnliche Farbe. Sie besitzen ein starkes Färbungsvermögen, sind etwas schwerer als Wasser und bilden voluminöse Massen. Die Winkel der Prismen sind 118° und 62°.

An der Luft erhitzt entwickeln sie anfangs einen theerähnlichen Geruch, wie stickstoffhaltige Körper und brennendes Horn, entzünden sich alsdann und brennen mit leuchtender Flamme unter Zurücklassung einer aufgeblähten voluminösen Kohle, welche endlich vollkommen verschwindet. Es ist deshalb die Verbindung schwierig im Verbrennungsapparat zu analysiren. Bei abgehaltener Luft entwickeln sich beim Erhitzen der Substanz übelriechende Gase, es destillirt eine theerartige Substanz und zurück bleibt ebenfalls eine voluminöse Kohle.

Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Glycerin, ätherischen Oelen und Essigsäure, aber leicht löslich in Ammoniak. Die concentrirte ammoniakalische Lösung ist amaranthroth und nimmt bald eine safrangelbe und bräunliche Farbe an. In Berührung mit Kali und Natron zerfallen die Krystalle des Hämatoïdins und lösen sich allmählich auf, aber in geringerer Menge als in Ammoniak; die Lösung ist röthlich. Salpetersäure löst dieselben ziemlich schnell mit dunkelrother Farbe auf, unter Entwicklung von Gasblasen, wenn dieselbe concentrirt ist. Auch von Chlorwasserstoffsäure werden sie gelöst, aber in geringer Menge. Die Lösung ist goldgelb oder röthlichgelb; die ungelöst bleibenden Krystalle haben im auffallenden Lichte eine ockerbraune, unter dem Mikroskop eine röthlichgelbe Farbe. Von Schwefelsäure werden sie nicht gelöst; sie macht die Krystalle blos dunkler und nimmt eine grüne Farbe an, wenn die Krystalle noch Spuren von alkali- oder eisenhaltigen Verbindungen enthalten.

Zur Analyse verwendete ich durch Wasser, Alkohol und Aether gereinigte Krystalle, nachdem ich mich zuvor unter dem Mikroskop überzeugt hatte, dass auf diese

Weise alle Unreinigkeiten entfernt werden können und erhielt folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	65,0460	65,8510	—
Wasserstoff	6,3700	6,4650	—
Stickstoff	—	—	10,5050
Sauerstoff	18,0888	17,1788	—
Asche	0,0002	0,0002	—

Hämatosin besteht im Mittel von 5 Analysen aus:

$$C_{14}H_{22}N_2O_6Fe,$$

oder in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	65,84
Wasserstoff	5,37
Stickstoff	10,40
Sauerstoff	11,75
Eisen	6,64

Zwei speciell zur Bestimmung des im Hämatoïdin enthaltenen Eisenoxyds gemachte Aschenbestimmungen, das eine Mal mit 34 Centigrm., das andere Mal mit 55 Centigrm. Substanz, gaben $^1/_{10}$ Milligrm. und das zweite Mal $^{13}/_{10}$ Milligrm. Asche, welche eine weisslich graue Aschenfarbe hatte. Die Asche enthielt keinen Kalk, aber Spuren von Alkalisalzen und eine nicht unbedeutende Menge Eisen.

Es ist leicht einzusehen, dass die Asche von den Verunreinigungen herrührte, welche durch Waschen nicht von den Krystallen entfernt werden konnten, wie dies ja häufig bei Verbindungen organischen Ursprungs stattfindet.

Bestände die Asche nur aus Eisen, so wäre ihre Menge doch offenbar zu gering, um das Eisen und die Verunreinigungen der Krystalle mit bei der Formel derselben zu berücksichtigen. In der Asche konnte ich weder Schwefel noch Phosphor nachweisen.

Die Vergleichung der Resultate meiner Analysen mit denjenigen, welche Mulder 1839 bei Analyse des augenscheinlich reinen Hämatins erhielt, zeigt eine merkwürdige Uebereinstimmung. Entfernt man durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Chlor aus dem nicht krystallisirbaren Hämatin das Eisen, wie es Mulder gethan hat, so bleibt eine Verbindung zurück, welche aus

70,49 Kohlenstoff, 5,76 Wasserstoff, 11,16 Stickstoff und 12,59 Sauerstoff besteht oder nach der Formel zusammengesetzt ist:

$$C_{14}H_8NO_2,$$

oder wie Mulder in Beziehung zu Hämatin schreibt:

$$C_{44}H_{22}N_3O_6,$$

oder endlich dieselbe Zusammensetzung hat, welche ich für das Hämatoïdin fand, nämlich:

$$C_{14}H_9NO_3 \text{ oder } C_{14}H_8NO_2 + HO.$$

Es ist deshalb leicht einzusehen, dass das Hämatoïdin nichts anderes ist als der Farbstoff des Blutes, oder ein Hämatin, in welchem 1 Aeq. Eisen durch 1 Aeq. Wasser ersetzt ist.

Die aus der Lebergeschwulst erhaltene Menge des Hämatoïdin entspricht einer Quantität von 1800 Grm. Blut, welches sich allmählich in dieselbe ergossen hatte.

XXXII.

Die angebliche Pyrogallussäure im Holzessig.

Die von Pettenkofer gemachte Angabe, dass die Brenzsäure im Holzessig Pyrogallussäure sei (s. d. Journ. LXI, p. 374), hat sich nicht bestätigt; vielmehr weisen die Untersuchungen Max Buchner's (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 186) nach, dass diese Säure *Oxyphensäure* sei und nicht zu 2 p. C., sondern nur etwa zu 0,1—0,2 p. C. sich im Holzessig finde.

Die bequemste Methode zur Gewinnung dieser Säure ist folgende; man schüttelt den nicht abgedampften Holzessig mit Aether, zieht die ätherische Lösung ab und destillirt den Aether ab; der Rückstand wird mit gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt, das obenauf schwimmende Oel beseitigt und die Salzlösung wieder mit Aether

geschüttelt, welcher die Säure löst. Hat man von dieser Lösung den Aether abdestillirt, so krystallisirt die Säure ziemlich rein aber mit einem penetranten Geruch behaftet heraus, der weder durch Kohle, noch durch Pressen, noch durch wiederholtes Sublimiren und Krystallisiren zu entfernen ist.

Die Säure krystallisirt rhombisch, hat sublimirt einen sehr starken Glanz, schmilzt bei 111° und verdampft dabei in stechenden, zum Husten reizenden Dämpfen. Sie ist leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmeckt bitterlich adstringirend, röthet nur wenig Lakmus, färbt sich schmelzend gelblich und brennt mit hellleuchtender Flamme. Ihre wässrige Lösung vermag harzige und theerartige Stoffe in grösserer Menge zu lösen, reducirt Gold-, Platin- und Silbersalze, färbt sich mit Eisenoxydul-oxydsalzen grün und unter Zusatz von Alkalien violett, wird durch Chlorkalklösung grün gefärbt, später schwarz gefällt, durch Lösungen von $\dot{K}\ddot{C}r_2$ und $\dot{C}u\bar{A}$ braun gefärbt, giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelblichweissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag und wird von schwefliger Säure nicht angegriffen; ein mit ihr und mit Salzsäure getränkter Fichtenspahn färbt sich nicht an der Sonne. Aetzende und kohlensaure Alkalien, auch Kalkwasser wirken auf dieselbe Art, wie auf Brenzgallussäure unter Sauerstoffabsorption. 10 Milligrm. der Säure, mit Kalilauge versetzt, nahmen in 10—12 Stunden 3,7 C. C. Sauerstoff von 0° und 760 Mm. B. auf.

Die Elementaranalyse hat für die Aufstellung einer genauen Formel keine befriedigenden Resultate geliefert, da die Säure von einer anhängenden Theersubstanz durchaus nicht zu befreien war. Die Verbrennung im Sauerstoffstrom gab für a. eine durch Pressen, b. eine durch Sublimation gereinigte Säure folgende procentige Zusammensetzung:

	a.	b.	Berechn.
C	68,62	68,39	65,45
H	5,91	5,96	5,46
O	(25,47)	(25,65)	29,09

Daraus berechnet sich am nächsten die Formel

$C_{12}H_6O_4$,

welche oben beigefügte Zahlen erfordert. Diese aber zeigen, dass die Säure durch einen Kohlenwasserstoff verunreinigt gewesen sein muss.

Um letzteren zu entfernen, wurde die Säure mit $\dot{P}b\bar{A}$ gefällt. Das gelblich weisse Pulver färbte sich während des Trocknens grünlich und hatte folgende Zusammensetzung:

	Bei 100° getrockn.		Bei 115° getr.	Berechnet n. d. Formel $\dot{P}b_2C_{12}H_4O_2$.
C	22,60	22,23	22,13	22,78
H	1,58	1,48	1,39	1,27
$\dot{P}b$	70,08	70,08	71,76	70,89

Diese Zusammensetzung entspricht nur der des oxyphensauren Bleioxyds. Die im Holzessig anwesende Säure ist demnach die früher sogenannte Oxyphensäure, Phensäure, Brenzmoringerbsäure, Brenzcatechin. Die Anwesenheit dieser Säure schreibt der Verf. der Carbolsäure zu, welche in dem Holztheeröl von 180° Siedepunkt, wie überhaupt in allen nicht ammoniakalischen Theerölen, nachweisbar ist, obwohl die directe Ueberführung der Carbolsäure in Oxyphensäure bis jetzt noch nicht gelungen ist. Der Verf. macht diesen Schluss, weil sich unter den Destillationsprodukten der Moringerbsäure, des Ammoniakgummis und Catechus stets Carbolsäure finde.

Anmerkung. Wenn man die Reactionen der Oxyphensäure, sowohl wie sie hier angegeben sind, als auch die von Wagner und Zwenger für die Brenzmoringerbsäure und das Brenzcatechin angeführten mit den Eigenschaften von Wöhler's farblosem Hydrochinon vergleicht, so findet man eine auffallende Aehnlichkeit zwischen beiden und es wäre wohl der Mühe werth zu sehen, ob nicht beide Stoffe identisch seien. Auch die Formeln stimmen sehr gut überein, namentlich wenn man, Schnedermann's Analyse der Vergleichung zu Grunde legend, in Wöhler's Formel 1 At. C weniger annimmt und die Formel halbirt,

statt $C_{25}H_{12}H_8$ ist zu setzen $C_{12}H_6O_4$ und Wagner nennt deshalb seine Brenzmorinsäure geradezu eine Polymere des Hydrochinons.

Die Entstehung dieses Körpers bei der trocknen Destillation des Holzes, welches am Ende neben gewöhnlicher Gerbsäure auch eine Spur anderer Gerbstoffe und damit verwandter Körper (Chinasäure) enthalten kann, ist weniger schwierig zu erklären als die gemuthmasste Entstehung aus der Carbolsäure. Ja es ist bei dem nahen Zusammenhang der Chinasäure mit dem gewöhnlichen Gerbstoff sehr wohl möglich, dass auch letzterer Anlass zu Bildung derselben Derivate wie die Chinasäure geben könne und dass man also die Entstehung der Oxyphensäure (wenn sie sich als identisch mit Hydrochinon ausweisen sollte) nicht einmal auf die Chinasäure, sondern einfach auf den Gerbstoff des Holzes zurückführen kann. Am einfachsten erklärt sich die Bildung jener Säure aus der Moringerbsäure, wenn man für diese die Formel $C_{14}H_6O_8$ nimmt, denn $C_{14}H_6O_8 - 2\ddot{C} = C_{12}H_6O_4$. Da aber wegen der gleichzeitig auftretenden Carbolsäure und anderer Destillationsprodukte die Zersetzung jedenfalls eine complicirtere ist, so braucht man vorläufig nach einer so einfachen Interpretation für die Entstehung der Oxyphensäure nicht zu suchen.

Die Prüfung dieser angeregten Frage ist für die Besitzer der betreffenden Säuren nicht schwierig, und namentlich wäre zu prüfen, ob die grüne Färbung durch Eisenchlorid nicht durch die Bildung des sogenannten grünen Hydrochinons veranlasst werde. W.

XXXIII.
Ueber einige krystallinische Legirungen.

Von

Fr. L. Sonnenschein.

Blei und Eisen. Diese beiden Metalle haben bekanntlich eine so geringe Verwandtschaft zu einander, dass beim Zusammenschmelzen beider zwei übereinander gelagerte Schichten entstehen, von welchen die untere sehr wenig Eisen, die obere sehr wenig Blei enthält.

Biewend*) erhielt durch Reduction einer Blei und Eisen haltenden Schlacke eine gut geflossene, harte, fast ganz spröde, hellstahlgraue, glänzende, magnetische Legirung von feinkörnigem, blättrigem Bruch, bestehend aus:

96,76 Fe
3,24 Pb.

Nach dem Vorstehenden ist es um so interessanter, dass eigenthümliche Umstände die Entstehung einer krystallinischen Verbindung von Blei und Eisen nach einfachen atomistischen Verhältnissen veranlasst haben.

In einem Hohofen Oberschlesiens nämlich, wo Brauneisenstein verhüttet wird, hatte sich in der letzten Zeit der Campagne neben dem Eisen eine auffallend grosse Menge Blei abgeschieden. Nach dem Ausblasen des Ofens fand man in den Canälen viel Blei, und in den Höhlungen der Sauen Krystalle, welche ursprünglich für Titaneisen gehalten wurden. Diese verhalten sich folgendermassen:

Sie bilden zum Theil Würfel, die stellenweise treppenförmig über einander stehen, grösstentheils aber bestehen sie aus feinen Nadeln, die federförmig aneinander gereiht sind. Die Farbe ist messinggelb, geht aber an einigen Stellen in ein eigenthümlich schillerndes Blau über. Sie sind weich, etwas härter als Blei, lassen sich aber noch leicht unter Bildung einer bleiglänzenden Schnitt-

*) Dies. Journ. Bd. XXIII, p. 252.

fläche schneiden. Vom Magneten werden sie stark angezogen. Das spec. Gew. = 10,560, d. h. etwas niedriger, als es der Rechnung nach sein müsste. Die procentische Zusammensetzung ist nach mehreren in meinem Laboratorium von den Herren Nauwerk und Websky ausgeführten Analysen:

88,76 Pb
11,14 Fe,

welche 1 At. Eisen und 2 At. Blei entspricht, denn:

		Berechn.	Gefund.
Fe	= 350,527	11,92	11,14
2Pb	= 2589,290	88,08	88,76
$FePb_2$	= 2939,817	100,00	100,00

Die Bildung dieser sehr merkwürdigen Verbindung lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass längere Zeit hindurch gasförmiges Blei auf geschmolzenes Eisen eingewirkt und so eine Durchdringung beider Metalle herbeigeführt hat.

Natrium und Cadmium. Wird Cadmium in einem Tiegel geschmolzen und dann ein gleiches Aequivalent Natrium zugesetzt und umgerührt, so tritt eine Vereinigung beider Metalle unter Lichterscheinung ein. Nach dem Erkalten findet man eine silberweisse, sehr glänzende, leicht schneidbare Legirung, die sich bald an der Luft mit einer Oxydhaut überzieht. Ist so verfahren worden, dass sich im Innern Höhlungen gebildet haben, so befinden sich in denselben sehr schön ausgebildete Oktaëder, deren Axen zuweilen mehr als eine Linie gross sind. An den Krystallen, welche in einer zugeschmolzenen Glasröhre ihre glänzende Oberfläche nicht verlieren, lassen sich deutlich Würfel und Granatoëder-Flächen erkennen. Diese Legirung wurde von Herrn Breslauer zur Darstellung des Cadmiumäthyls, dessen Existenz wohl kaum noch zu bezweifeln ist, benutzt. Es wurde dieselbe mit Jodäthyl in einem zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, wobei nach einiger Zeit sich eine weisse, krystallinische Masse bildete, die in Wasser unlöslich, in Jodäthyl löslich ist und einen äusserst durchdringenden, unangenehmen, an Moschus erinnernden Geruch verbreitet.

XXXIV.
Chemische Notizen.

Von

Dr. **Alexander Müller.**

I.
Stopfbüchsen.

Eine eben so allgemeine Anwendung, als der berühmte Mohr'sche Quetschhahn gefunden hat, verdient die Caoutchouc-Stopfbüchse, die meines Wissens zuerst von Tobler (im Laboratorium des Herrn Prof. v. Weltzien in Carlsruhe) öffentlich beschrieben, vielleicht aber anderweitig

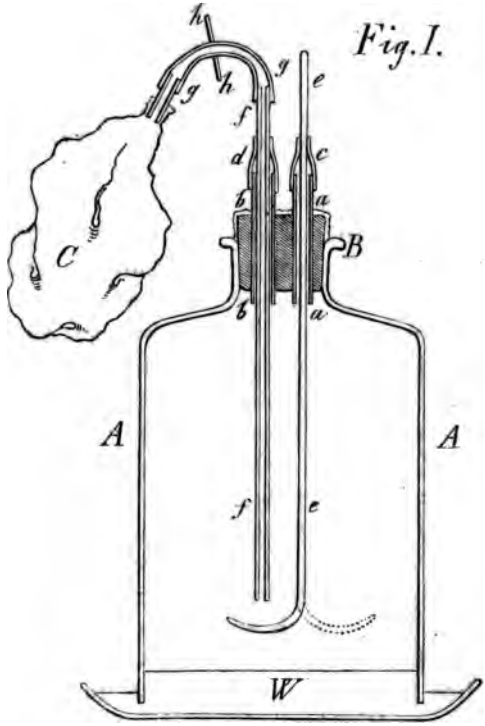


Fig. I.

schon vielfach in Gebrauch gewesen ist. Die grössten Vortheile verspricht ihre Einführung in die Vorlesungsver-

iche, wo es meist mehr auf Präcision ankommt, als auf eitreichende Dauerhaftigkeit.

In Fig. *I.* gebe ich den Aufriss einer für Sauerstoff-xperimente vorgerichteten Glocke, dessen Hauptheil, den ork *B* mit Zubehör, wir zuerst betrachten wollen. In eine beiden Durchbohrungen sind die kurzen Röhren, *aa* nd *bb*, welche von Glas oder Metall sein können, so ineschoben, dass die unteren Enden nur wenig, die oberen twa 10 Millim. aus der Korkfläche hervorstehen, dass die Vandfläche des mittleren Röhrentheiles aber allseitig in nigster Berührung mit dem umgebenden Kork sich beindet. Die oberen Röhrenenden sind mit einem gutedernden Stulp von vulkanisirtem Caoutchouc versehen, n deren einem *c* der gut eingetalgte Stiel des eisernen öffels *ee*, in deren anderen *d* das gleichfalls getalgte Glasohr *ff* leicht auf und nieder bewegt werden können. Wir emerken ferner in der Zeichnung die Blase *C*, deren Inalt durch das Caoutchoucröhrchen *gg* mit dem Inhalt der locke *AA* in Communication gebracht wird, sobald man len Quetschhahn *hh* öffnet. Möge die Glocke *A* bis auf len Wasserspiegel *W* mit Sauerstoff gefüllt sein, so verauscht man schnell den bei der Füllung angewendeten assiven Kork mit dem Stopfbüchsenkork, dessen Löffel atürlich den zu verbrennenden Phosphor schon erhalten at, lässt durch das noch offene Röhrchen *ff* aus einem lühenden Platinlöffel einen Splitter Kohle in den Eisenöffel fallen, den man nach der momentan erfolgenden ntzündung des Phosphors in die Stellung des punktirten öffels bringt, während man andererseits das Röhrchen *ff* urch den Caoutchoucschlauch *gg* bei geöffnetem Quetschahn mit der Blase *C* in Verbindung setzt. Diese Blase at die Bestimmung, den Sauerstoff der Glocke, welcher ich durch die starke Erhitzung ausdehnt, vorübergehend ufzunehmen, bis er bei fortschreitender Verbrennung inen Ersatz im Blaseninhalt bedarf. Die Blase ist also icht unumgänglich nöthig, leistet aber mitunter schätzare Dienste und gestattet bei übrigens günstigen Beingungen mehrere Sauerstoffverbrennungen in derselben locke nach einander vorzunehmen.

Die beschriebenen Stopfbüchsen vereinigen in sich die soliden Eigenschaften eines Korkes mit der Beweglichkeit und Fügsamkeit der tubulirten Caoutchouckappen in einer höchst erfreulichen Weise.

II.

Verbrennung von Kalium und Natrium in Sauerstoffgas.

Wenn man die prächtigen Oxydationserscheinungen des Phosphors, des Schwefels, der Kohle, der Stahlfeder im Sauerstoffgas bewundert, liegt die Aufforderung sehr nahe, das Verhalten der Leichtmetalle gegen reines Sauerstoffgas zu prüfen, da für diese Substanzen nicht minder glänzende Lichtentwicklung zu erwarten steht. Und in der That gehören die Verbrennungen von Natrium und Kalium zu den überraschendsten Experimenten Ich versuchte die Verbrennung mit dem unter I. gezeichneten Apparat, indem ich die Entzündung zuerst durch glühende Kohle beabsichtigte, allein die Kohle verbrannte wohl mit Glanz, die Metallkügelchen blieben unberührt; das Experiment gelang aber vollständigst, als ich einen mit Wasser befeuchteten Eisenlöffel anwendete und in diesen das Kaliumkügelchen durch das Glasröhrchen *ff* hineinfallen liess. Es steigt plötzlich aus dem Löffel ein umfänglicher prächtig rosavioletter Feuerschweif auf. Die Entzündung durch Kohle konnte nicht stattfinden, weil das Kalium durch die augenblicklich sich bildende Oxydhülle gegen die Kohle geschützt war, im zweiten Falle entfernt der Wassertropfen diese Hülle. Aus eben diesem Grunde ist bei Behandlung des Kaliums an der Luft eine allzugrosse Vorsicht unnöthig; mit trocknen Fingern kann man es wie Wachs kneten, eine Entzündung erfolgt nicht, trotz der mit der langsamen Oxydation verbundenen Erwärmung.

Natrium unterscheidet sich vom Kalium unter obigen Verhältnissen natürlich dadurch, dass es mit glänzend gelbem Feuerschweif verbrennt; es unterscheidet sich aber auch dadurch, dass es sich nicht sogleich entzündet. Man bringe darum nur wenig Wasser in den Eisenlöffel oder

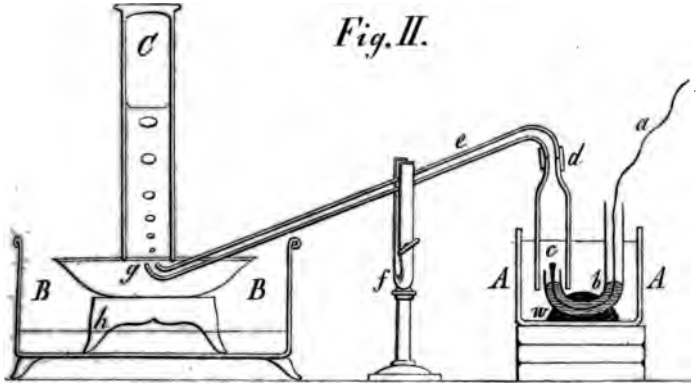
wärme den Löffel vorher; erfolgt trotzdem nicht sogleich die Entzündung, so liegt die Möglichkeit einer Knallgasexplosion vor.

III.

Apparat zur Auffangung elektrolytischer Gase.

In der Zersetzungszelle *A* befindet sich ein Uförmig gebogenes Röhrchen mit einem längeren und kürzeren Schenkel; in den letzteren ist bei *c* ein kleines Platinstreifchen durch Wachs oder Siegellack eingekittet oder vor der Glasbläserlampe eingeschmolzen, der Bogentheil des Röhrchens enthält Quecksilber und, wenn in dieses von links her der Elektrodendraht *a* eingefügt ist, so wirkt der Platinstreifen bei *c* als Elektrodenspitze. In der gehörigen Stellung unter dem elektrolytischen Flüssigkeitsniveau hält man das Röhrchen durch eine aussenstehende Klammer oder, indem man es mit einem durch Blei beschwerten Wachsfuss (*w*) versieht.

Fig. II.



Ueber das Platinende stülpt man den weiteren Theil des Hebers D, während das durch ein Caoutchoucröhrchen damit verbundene Gasleitungsröhrchen *e* mit dem rechten Ende in das Schälchen *g* eintaucht und unter dem darüber gestürzten Cylinder *C* mündet. Das Schälchen *g* befindet sich von einem Bänkchen *h* getragen in der pneumatischen

Wanne *BB* und dient zur Unterhaltung eines constanten Niveaus. Es kann nämlich nur dann eine Ueberführung des elektrolytischen Gases aus *AA* in den Cylinder *C* statthaben, wenn das weitere Heberende tiefer in die Flüssigkeit eintaucht als die Mündung des engeren von dem Niveau des Schälchens *g* entfernt ist.

Um das betreffende Gas frei von atmosphärischer Luft zu gewinnen, hat man den Heber *D* durch Ansaugen des Gasleitungsröhrchens *e* mit elektrolytischer Flüssigkeit zu füllen und statt in *g* in einem Uhrgläschen, dessen Niveau mit demjenigen der Zersetzungszelle *AA* in einer Ebene liegt, so lange unter Verschluss zu halten, bis die Flüssigkeit durch die elektrolytischen Gase verdrängt ist.

Dass eine getrennte Auffangung der Gase von beiden Polen nur dann möglich ist, wenn die einzelnen Theile des beschriebenen Apparates eine entsprechende Verdopplung erfahren haben, ist besonders zu erwähnen nicht nöthig.

IV.

Die Verbrennung des Wasserstoffs in einem abgegränzten Sauerstoffvolumen

erleichtert man sich sehr dadurch, dass man über der Flamme des entzündeten Wasserstoffstroms einen Ring mit Platinschwamm anbringt, welcher von der Tubulatur der Glocke aus vermittelst eines Drahtes und einer Stopfbüchse nach Bedürfniss gehoben oder gesenkt werden kann, letzteres, wenn die Flamme zufällig verlöscht ist oder zu verlöschen droht. Den Wasserstoffstrom durch den Platinschwamm selbst entzünden zu wollen, ist ein gefährliches Unternehmen; es bildet sich leicht so viel Knallgas, dass mit eintretender Entflammung eine Zertrümmerung der Glocke verknüpft ist.

XXXV.

Verhalten des unterschwefligsauren Natrons gegen gewisse Salze.

Wenn nach J. W. Slater (Chem. Gaz. Oct. 1855. No. 311. p. 369) zu einer Chromsäurelösung $\dot{Na}\ddot{S}$ gesetzt wird, so fällt sogleich braunes CrO_2 nieder und die überstehende farblose Flüssigkeit enthält $\dot{Na}\ddot{S}$ und $\dot{Na}\ddot{\ddot{S}}$, mit $\dot{K}\ddot{Cr}_2$ ist die Zersetzung nicht vollständig, und $\dot{K}\ddot{Cr}$ wird gar nicht angegriffen, ausser wenn Säuren zugesetzt werden.

Chlorsaures Kali wird durch $\dot{Na}\ddot{S}$ nicht angegriffen. Cyankalium und Kaliumeisencyanür auch nicht, Kaliumeisencyanid entwickelt beim Kochen Cyan und giebt einen grünlich blauen Niederschlag.

Metallsalze, welche durch HS gefällt werden, ändern sich mit $\dot{Na}\ddot{S}$ gekocht völlig in Schwefelmetalle um und es kann demnach das $\dot{Na}\ddot{S}$ bequemer als Fällungsmittel benutzt werden wie HS. Aber wenn die Lösungen kalt vermischt werden, ist das Verhalten ein anderes, und zwar folgendes:

In neutralen Kupfersalzen verschwindet zunächst die Farbe, bei Zusatz von Säure scheidet sich nach einiger Zeit das rothe Doppelsalz von $\dot{Cu}\ddot{S}$ mit $\dot{Na}\ddot{S}$ oder blos $\dot{Cu}\ddot{S}$ aus. Tropft man Kupfervitriollösung allmählich in Lösung von $\dot{Na}\ddot{S}$, so entfärbt sie sich, bis ein Ueberschuss des Kupfersalzes da ist; der Verf. glaubt, dass dies Verhalten zu einer Titrirmethode dienen könne.

Molybdänsaure Salze werden (wenn ihre Base nicht Fällung veranlasst) durch $\dot{Na}\ddot{S}$ zuerst grün gefärbt, im Kochen braun gefällt.

Arsenigsaure und arseniksaure Salze werden durch $\dot{Na}\ddot{S}$ in der Kälte kaum angegriffen, im Kochen gefällt, namentlich bei Zusatz von HCl. Zusatz von $\ddot{\ddot{P}}$ bewirkt dunkelgelbe Färbung ohne Niederschlag, Weinsäure und

Citronensäure gelbe Niederschläge, Essigsäure ebenfalls aber geringer und im Kochen wieder löslich, kalte Oxalsäure wirkt nicht, Salpetersäure und Schwefelsäure wenig; in allen Fällen enthält das Filtrat noch Arsenik, wenn nicht gekocht wurde.

In Antimonchlorid verursacht concentrirte Lösung des $\dot{N}a\ddot{S}$ einen rothen Niederschlag, mässig concentrirte einen im Kochen oder in Salzsäure unlöslichen weissen.

Salpetersaures Wismuthoxyd wird kalt durch $\dot{N}a\ddot{S}$ grünlich gefällt, beim Sieden fällt alles Wismuth als Schwefelmetall nieder.

Bleisalze geben in der Kälte einen weissen in überschüssigem $\dot{N}a\ddot{S}$ löslichen Niederschlag, erhitzt fällt alles Blei als PbS nieder.

Quecksilbersalze fallen weiss (Verbindung von HgS mit dem angewandten Quecksilbersalz), der Niederschlag schwärzt sich beim Schütteln und an der Luft. Ohne Hitze fällt nicht alles Hg aus der Lösung. Einmal, als der erste schwarze Niederschlag abfiltrirt war, gab das Filtrat bei neuem Zusatz von $\dot{N}a\ddot{S}$ einen weissen Niederschlag, der sich eine Nacht hindurch so erhielt und beim Kochen schnell in Zinnober sich verwandelte.

Schwefelcyaneisen entfärbt sich, wenn es in $\dot{N}a\ddot{S}$ getropft wird.

Das übermangansaure Kali wird zuerst grün, dann weinroth und beim Erhitzen fällt alles Mangan als Oxydhydrat heraus.

Folgende Substanzen werden durch eine höchst concentrirte Lösung von $\dot{N}a\ddot{S}$ gelöst: PbCl, HgCl (wenn frisch gefällt), AgJ, HgJ, PbJ (schwach), CuJ, BiJ_3, PbCy, CuCy, AgCy, Cyanuran, Cyanzink, Cyanmangan und Cyankobalt (letztere beide nur unvollkommen), Cyankadmium und Cyanwismuth; die Cyaneisenverbindungen des Kupfers, Bleis, Silbers, Eisens (?), Urans, Kobalts und Wismuths, die Eisencyanidverbindungen des Kupfers, Silbers, Mangans, Cadmiums und Bleis. Die Eisencyanüre des Mangans, Cadmiums und Zinks sind unlöslich. Uraneisencyanid fällt

tiefkastanienbraunes Pulver, Kobalteisencyanid wird ne sich zu lösen geschwärzt.

Einige dieser Lösungen zersetzen sich freiwillig und ar die der Chloride leichter als die der Jodide, andere id beständig und mögen vielleicht krystallisirbare Verdungen geben.

XXXVI.

Anwendung des unterschwefligsauren Natrons in der analytischen Chemie.

Gleichzeitig mit Slater (s. den vorstehenden Artikel) at sich auch Dr. H. Vohl (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 237) mit dem Verhalten des unterschwefligsauren atrons gegen Metalloxyde beschäftigt und dabei nachehende Resultate erhalten:

Arsenik. Wird eine $\ddot{A}s$ und Salzsäure haltende Flüssigeit mit Lösung von $\dot{N}a\ddot{S}$ versetzt, so scheidet sich amentlich in der Wärme alles Arsenik als AsS_3 aus, dai fällt auch Schwefel nieder und in der Lösung findet ch Schwefelsäure. Behandelt man auf gleiche Art eine üssigkeit, die $\ddot{\ddot{A}}s$ enthält, so verursacht der erste Tropfen s $\dot{N}a\ddot{S}$ in der siedenden Lösung keinen Niederschlag, st wenn alle $\ddot{\ddot{A}}s$ in $\ddot{A}s$ verwandelt ist, beginnt die gelbe llung und wird allmählich vollständig alles Arsen ausfällt.

Zinn. Neutrales SnCl wird durch $\dot{N}a\ddot{\ddot{S}}$ gelb (SnS_2) gelt, setzt man während des Kochens Salzsäure zu, so rschwindet das Schwefelzinn wieder und der Niederhlag besteht blos aus Schwefel. In saurer SnCllösung rd durch $\dot{N}a\ddot{S}$ nichts als Schwefel, keine Spur Zinn, ge lt. Eben so verhält sich $SnCl_2$lösung, nur tritt die Ausheidung des Schwefels später ein.

Antimon. Die Salze des Antimons verhalten sich gegen $\dot{Na}\ddot{S}$, $\dot{Na}\ddot{S}$ eben so wie die des Arsens. Die Fällung des Schwefelantimons ist vollständig, wenn man nicht einen zu grossen Ueberschuss von Salzsäure angewendet hat.

Kupfer. In einer mit Salzsäure versetzte Kupferoxydlösung bringt $\dot{Na}\ddot{S}$ zuerst Entfärbung, dann einen schön gelben krystallinischen Niederschlag und zuletzt in der Wärme eine schwarze Fällung hervor; alles Kupfer wird als Schwefelmetall ausgeschieden.

Quecksilber. Silber. Gold. Platin. Quecksilberoxydsalze werden, wie die von Silber, Gold und Platin, in saurer Lösung durch $\dot{Na}\ddot{S}$ vollständig als Schwefelmetall gefällt.

Blei. Neutrales $\dot{Pb}\dddot{N}$ wird in der Siedhitze durch $\dot{Na}\ddot{S}$ völlig zersetzt und alles Blei in PbS verwandelt. Die mit Salzsäure versetzte Lösung der Bleisalze giebt mit $\dot{Na}\ddot{S}$ einen weissen erst nach Tage langem Stehen sich etwas schwärzenden Niederschlag.

Wismuth. Diese Salze geben mit $\dot{Na}\ddot{S}$ und Salzsäure eine graue Fällung, die Ausscheidung des Metalls ist unvollständig. Neutrales $\ddot{Bi}\dddot{N}_3$ wird erst gelb, dann in der Wärme schwarz und zwar vollständig gefällt.

Cadmium. Salzsaure Lösungen werden durch $\dot{Na}\ddot{S}$ weder kalt noch heiss gefällt, neutrale geben einen gelben Niederschlag, der bei Zusatz von Salzsäure beim Kochen verschwindet, indem Schwefel niederfällt.

Aus den Versuchen des Verf. folgt:

1. Es lässt sich Arsen als $\dddot{As}$ bestimmen und vom Zinn trennen.

2. Das Antimon kann als $\dddot{Sb}$ ausgeschieden und ebenfalls vom Zinn getrennt werden, nicht aber vom Arsenik.

3. Es lassen sich Cadmiumsalze leicht von Arsen unterscheiden (ob auch quantitativ trennen?)

Schliesslich empfiehlt der Verf. das $\dot{Na}\ddot{S}$ als bequeme Quelle für Schwefelwasserstoff. Wenn eine mit Zink versetzte verdünnte Salzsäure mit $\dot{Na}\ddot{S}$ versetzt wird, so entwickelt sich eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff,

während sich Schwefel in Flocken ausscheidet. Setzt man zu einer solchen Mischung eines der durch $\dot{N}a\ddot{S}$ in salzsaurer Lösung nicht fällbaren Metalloxydsalze, so erhält man letztere als Schwefelmetalle.

XXXVII.

Die Anwendung des chromsauren Kalis in der Voluminometrie.

Bei Versuchen, die Chromsäure in der Art titrirend zu bestimmen, dass dieselbe durch einen Ueberschuss titrirter Säure zersetzt und dann das überschüssige Quantum letzterer durch titrirte Jodlösung ermittelt wurde, gelangte Dr. W. Casselmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, p. 129) zu Resultaten, welche unter sich sehr verschieden ausfielen, aber stets eine zu geringe Menge Chromsäure angaben. Da nun Streng (s. dies. Journ. LXII, 306) auf Grund der Reaction $2\ddot{C}r$ und $3\ddot{S} = \ddot{C}r$ und $3\ddot{S}$ und $2\ddot{C}r$ und $3\dot{S}n = \ddot{C}r$ und $3\ddot{S}n$ die voluminometrische Anwendung des $\dot{K}\ddot{C}r_2$ vorgeschlagen, so prüfte der Verf. genauer, worin der Grund seiner misslungenen Versuche liege, ob nicht etwa ein Zweifel in den durch die eben erwähnte Gleichung veranschaulichten chemischen Process zu setzen sei. Und so bestätigte es sich in der That nicht nur bei der Anwendung des $\dot{K}\ddot{C}r_2$ zur Ermittelung von $\ddot{S}$ sondern auch von $\dot{S}n$.

Es wurden Lösungen von schwefligsaurem Ammoniumoxyd im Ueberschuss in eine Lösung von mit Salzsäure versetztem $\dot{K}\ddot{C}r_2$, beide von bekanntem Gehalt, eingetragen und der Ueberschuss an schwefliger Säure nachher durch titrirte Jodlösung ausgemittelt. Hierbei stellte sich heraus, dass die $\ddot{S}$ nur dann $^2/_3$ Aeq. $\ddot{C}r$ reducirt (wie es die Voraussetzung fordert), wenn die Flüssigkeit, innerhalb welcher die Reaction vor sich geht, nicht weniger als

0,6 Gewichtsprocente schwefliger Säure enthält. Ist die Lösung verdünnter, dann sind mit zunehmender Verdünnung für dieselbe Menge S̈ geringere Mengen $\dot{K}\ddot{C}r_2$ erforderlich. Die Ursache davon lag nicht etwa in der schnellen Oxydation der S̈, wenn sie in grosse Mengen lufthaltigen Wassers eingegossen wird — davon überzeugte sich der Verf. direct —, auch nicht in der etwaigen Entstehung anderer Zersetzungsprodukte, wie z. B. des $\dot{C}r$ aus C̈r, oder S̈̈ statt S̈, oder beider zugleich — denn mit keiner dieser Annahmen stimmten die Zahlen der Versuche überein —, sondern die directen Versuche wiesen nach, *dass bei einer hinreichenden Verdünnung freie schweflige Säure und Chromsäure unzersetzt neben einander bestehen können.* Es zeigte sich aber auch ferner, dass wenn diese beiden Säuren zugleich frei vorhanden sind, Jodlösung nicht in dem Maasse oxydirend auf S̈ einwirkt, wie sie es sonst selbst in der allergrössten Verdünnung noch thut.

Da bei der in Rede stehenden Methode auch das Verhalten der Chromsäure zu Jodwasserstoff in Betracht kommt, so stellte der Verf. auch darüber Versuche an. Es wurde titrirte Lösung von $\dot{K}\ddot{C}r_2$ mit grossem Ueberschuss von angesäuerter Jodkaliumlösung vermischt, dann zur Lösung des ausgeschiedenen Jods ein Ueberschuss von S̈ hinzugesetzt und der Antheil letzterer, der nicht zur Lösung des Jods verbraucht war, durch eine Jodlösung austitrirt. Das Resultat der Versuche war: bei einer bestimmten Concentration der Flüssigkeit (z. B. wenn 0,17 p. C. $\dot{K}\ddot{C}r_2$ vorhanden waren) ging die Reaction noch nach der Voraussetzung $2\ddot{C}r$ und $3HJ = \ddot{C}r, 3\dot{H}$ und 3J vor sich, bei zunehmender Verdünnung aber stieg die ausgeschiedene Jodmenge auf das doppelte. Da diese Menge in keiner einfachen Beziehung zu einem durch die Formel der auf einander wirkenden Bestandtheile auszudrückenden chemischen Process steht, so folgt daraus, dass *bei hinreichender Verdünnung Chromsäure und Jodwasserstoff unzersetzt neben einander bestehen können.*

Ein Gleiches zeigten endlich auch die Versuche des

Verf. in Bezug auf das Zinnchlorür. Es wurde in verschieden verdünnte Lösungen von $\dot{K}\ddot{C}r_2$ Zinnchlorürlösung in Ueberschuss eingetragen und letzterer mittelst $\dot{K}\ddot{C}r_2$ austitrirt, nachdem vorher Stärkelösung und Jodkalium zugesetzt waren. Die Zahlen der Versuche lehren, dass wenn die nach Zusatz der Reagentien resultirende Flüssigkeit 1 p. C. Zinn und darüber enthält, die Titrirung des Zinnchlorürs durch $\dot{K}\ddot{C}r_2$ nach der Voraussetzung $2\ddot{C}r$ und $3\dot{S}n = \ddot{C}r$ und $3\ddot{S}n$ wirklich vor sich geht, mit zunehmender Verdünnung aber nicht mehr, und zwar überhaupt nicht nach einer bestimmten Formel. Diese mangelhafte Einwirkung konnte nach directen Versuchen weder der Indifferenz der $\ddot{C}r$ gegen KJ noch der des SnCl gegen Jod zugeschrieben werden, eben so wenig der Zersetzung des Jodkaliums durch Zinnchlorid, welche erst in höchst concentrirten Lösungen eintritt; sie musste also in dem Verhalten des SnCl gegen $\dot{K}\ddot{C}r_2$ liegen. Die Versuche unter Ausschluss des Jodkaliums bestätigten dies und zeigten zugleich, dass wenn in einer sehr verdünnten Lösung $\dot{K}\ddot{C}r_2$ mit überschüssigem SnCl versetzt ist und der Ueberschuss des letztern durch titrirte Jodlösung ermittelt werden soll, die Gegenwart von etwas freier $\ddot{C}r$ sogar die sonst selbst in grösster Verdünnung eintretende Wirkung des SnCl auf J hindert. In hinreichend verdünnten Flüssigkeiten heben sich also die Bestrebungen des SnCl, Jod aufzunehmen, und die der $\ddot{C}r$, Zinnjodid zu zerseten, auf.

Aus den Versuchen des Verf. ergiebt sich also, dass $\ddot{S}$, SnCl und HJ als Reductionsmittel für $\ddot{C}r$ und umgekehrt $\ddot{C}r$ als Oxydationsmittel für erstgenannte Substanzen nur in Lösungen von bestimmter Concentration zu gebrauchen sind, und dass namentlich beim Zinn je 1 C. C. der titrirten Lösung nicht weniger als 0,02 Grm. Zinn resp. $\dot{K}\ddot{C}r_2$ enthalten darf. Da aber diese Concentration bei der Abmessung der Volumina nicht unbeträchtliche Fehlerquellen inducirt, so wird Streng's Methode nur in wenigen Fällen brauchbar sein.

XXXVIII.

Ueber salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali.

Das bekanntlich von Fischer entdeckte (s. dies. Journ. XLVI, 320. LXI, 180) gelbe Doppelsalz des Kobalts mit salpetrigsaurem Kali, welchem St. Evre die Formel $2(\dot{K}\dot{C}oN_2O_8)+\dot{H}$ gegeben (s. dies. Journ. LVIII, 186) ist neuerdings von A. Stromeyer (Ann. d. Chem. und Pharm. XCVI, 218) einer genauen Prüfung unterworfen worden, so wohl in Bezug auf seine Zusammensetzung als auch rücksichtlich der Dienste, welche es in der quantitativen Analyse zu leisten vermag.

Das Verhalten des Salzes gegen Natron und Barytwasser in gelinder Wärme und unter Abschluss der Luft zeigte, dass in demselben nicht Ċo, sondern $\ddot{\dot{C}}o$ enthalten sei; letzteres scheidet sich als braunes Hydrat aus, löslich in Essigsäure mit brauner, in Oxalsäure mit grüner Farbe. Wie man in St. Evre's Formel die Elemente N_2O_8 d. h. $\ddot{\dot{N}}$ und $\dot{\ddot{N}}$ vertheilt denken sollte, ob als $\dot{K}\ddot{\dot{N}}+\dot{C}o\ddot{\dot{N}}$ oder $\dot{K}\dot{\ddot{N}}\dot{C}o\ddot{\dot{N}}$, war aus des letztern Versuchen nicht zu ersehen. Aber auch die procentige Zusammensetzung stimmt nicht mit Stromeyer's Versuchen.

Auch die Bildung des gelben Doppelsalzes beweist, dass in ihm $\ddot{\dot{C}}o$ sei, denn versetzt man Lösungen eines Ċosalzes mit $\dot{K}\ddot{\dot{N}}$, so fällt nicht sogleich das Salz nieder, sondern es bildet sich allmählich von der Oberfläche der Flüssigkeit aus und durch Absperrung der letztern unter Sauerstoff kann man die Absorption des Sauerstoff direct darthun. Wird aber das Gemisch von Ċosalz mit $\dot{K}\dot{\ddot{N}}$ mit einer Säure versetzt, so giebt ein Theil der $\ddot{\dot{N}}$ den zur Oxydation des Co nöthigen Sauerstoff her und es entbindet sich Stickoxyd.

In kochendem Wasser löst sich das gelbe Salz etwas und zwar mit rother Farbe, die Lösung enthält aber nicht mehr $\ddot{\dot{C}}o$, sondern Ċo. In kaltem Wasser ist das Salz sehr wenig zwar, aber immer noch merklich löslich, und besser in Salmiak- oder Kochsalzlösung, aber völlig unlöslich in

concentrirten Kalisalzlösungen. Zur Reindarstellung bedient man sich daher am besten des essigsauren Kalis und darnach des 80procentigen Weingeists als Waschflüssigkeit. So war das zu den nachstehenden analytischen Versuchen angewandte Salz dargestellt.

Die Analysen wurden so ausgeführt: 1. das Salz wurde in Salzsäure gelöst mit Barytwasser gefällt, das $\dot{C}o\dot{H}$ mit Schwefelsäure und $\ddot{S}$ eingedampft und geglüht, das Kali nach Entfernung des Baryts mittelst Ammoniak und kohlensauren Ammoniak als Chlorkalium bestimmt. 2. Das Kobalt wurde in ammoniakalischer Lösung als Schwefelmetall ausgefällt und als $\dot{C}o\ddot{S}$ gewogen. 3. Das Salz wurde bis 200° erhitzt, so dass $\ddot{\dot{C}}o$ und $\dot{K}\ddot{\dot{N}}$ zurückblieben, und der Verlust ($\ddot{N}$ und $\dot{H}$) ermittelt, dann der Rückstand mit Salpetersäure versetzt und geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt und das ungelöste $\ddot{\dot{C}}o$ mit Wasserstoff reducirt; aus dem mit Schwefelsäure eingedampften Filtrat wurde $\dot{K}\ddot{S}$ bestimmt. 4. Das Salz wurde mit Borax geschmolzen und das über glühendes Kupfer streichende Gas durch ein Chlorcalciumrohr geleitet, um das Wasser zu verdichten, oder das mit einer gewogenen Quantität feinen Glaspulvers gemengte Salz wurde in einer Röhre geglüht, das Gas über glühendes Kupfer und dann durch ein Chlorcalciumrohr geleitet, so dass der Totalverlust ($\ddot{N}$ und $\dot{H}$) ermittelt und das $\dot{H}$ direct bestimmt wurde. Endlich wurden Controlversuche zur indirecten Ermittelung des Sauerstoffgehalts gemacht, indem man das Salz mit neutralem Natriumgoldchlorid gelind erwärmte, wobei sich Gold ausschied.

Alle Versuche, namentlich auch die schwierigern, stimmten so gut als man verlangen kann überein und führen zu der Formel

$$3\dot{K}\ddot{\dot{N}} + \ddot{\dot{C}}o\ddot{N}_2 + 2\dot{H},$$

wie nachstehende Zahlen beweisen, von denen a und b mittelst der Methode 1, c mittelst Methode 2, d und h mittelst Methode 3, und e f g mittelst Methode 4, gewonnen worden sind.

In 100 Th. enthielt das Salz:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
Ċo	17,19	17,20	17,29	17,39				Glühverlust bei 200° 21,23
K̇	32,76	32,08	—	32,43				
Ḣ	—	—	—	—	4,3	4,5	3,94	
O	—	—	—	—	—	28,44	—	
N	—	—	—	—	—	—	15,76	

Daraus berechnet sich für die oben aufgestellte Formel die Zusammensetzung in 100 Th.:

C̈o	19,18 = 17,33	Ċo + 1,85 O
K̇₂	32,73	
N̈₅	43,92 = 16,16	N + 27,76 O
Ḣ₂	4,17	

In Bezug auf die Anwendung des salpetrigsauren Kalis zur Ausfällung des Kobalts bei quantitativen Analysen ist der Verf. zu dem Resultate gelangt, dass die Genauigkeit der Ausfällung hinreichend und jene Methode die bequemste ist, da namentlich der Verf. eine bequemere Methode zur Darstellung des K̇N̈ ausgemittelt hat. Es ist bei dem in Rede stehenden Verfahren nur die Vorsicht anzuwenden, dass die Lösung neutral und nicht zu verdünnt sei, und dass man die Anwesenheit von Natron- und Ammoniaksalzen vermeide. Man versetzt die zu prüfende Kobaltsalzlösung mit einer ziemlich concentrirten Lösung des K̇N̈ und darauf mit etwas mehr Essigsäure als zur Lösung des durch etwa anwesendes kohlensaures Kali verursachten Niederschlags gehört und filtrirt das gelbe Kobaltsalz erst nach 12 oder 24 Stunden ab.

Der Verf. hat mit einander gemischt die Salze nachstehender Basen und bei allen in Bezug auf die Ausscheidung des Kobalts befriedigende Resultate erhalten: Ċo S̈ und Ṅi; Ċo S̈ und K̇NiS̈₂; Ċo S̈ und Ṁn S̈; Ċo S̈ und Żn S̈; Ċo S̈ und Ḟe S̈; Ċo S̈ und Kali-Alaun; Ċo S̈ und Ṁg S̈; Ċo S̈ und Ċa C̈; Ċo S̈ und Chrom-Alaun; Ċo S̈ und Ċu S̈; Ċo₃Ä̇s in Salpetersäure gelöst gab kein befriedigendes Resultat.

Versetzt man Bleisalzlösungen mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure, so erhält man eine gelbgefärbte Flüssigkeit, aus welcher bei Zusatz von Kobaltoxydulsalz

sich ein gelbgrünes Pulver, aus verdünnten Lösungen ein schwarzbrauner krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der zerrieben gelbgrün aussieht. Dieses Salz besteht aus *salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali und salpetrigsaurem Bleioxyd*, und zwar so, dass man in der Formel des ersten Salzes sich die Hälfte des $\dot{K}\ddot{\bar{N}}$ durch $\dot{P}b\ddot{\bar{N}}$ ersetzt vorstellen kann, also aus

$$(3.\dot{K}\ddot{\bar{N}} + \ddot{\bar{C}}o\ddot{\bar{N}}_2 + 2\dot{H}) + (3.\dot{P}b\ddot{\bar{N}} + \ddot{\bar{C}}o\ddot{\bar{N}}_2 + 2\dot{H}),$$

bei 100^0 getrocknet.

Das Salz wird durch Natron zersetzt indem Kobaltoxydhydrat sich ausscheidet und Bleioxyd in der Aetzlauge sich löst, es löst sich in viel kochendem Wasser mit rother Farbe und wird durch Säuren unter Entwickelung von $\ddot{\bar{N}}$ zersetzt.

Die Analysen in denen das Salz theils durch Schwefelsäure zerlegt, das $\dot{C}o$ durch $\dot{B}a\dot{H}$ gefällt und bestimmt wurden, theils mit Glaspulver geglüht und das Wasser aufgefangen, theils mit Goldchloridnatrium zerlegt wurde, lieferten folgende procentige Zusammensetzung:

						Atome.	Berechn. in 100 Th.
$\ddot{\bar{C}}o$	15,25	15,70				2.	15,66
$\dot{K}$	13,34	13,42			daraus berechnet	3.	13,36
$\dot{P}b$	30,92	30,12				3.	31,71
$\dot{H}$			3,6			4.	3,41
(O				14,34	14,7) $\ddot{\bar{N}}$	10.	35,86

Die oben erwähnte Methode zur Darstellung des $\dot{K}\ddot{\bar{N}}$ ist nachstehende: man schmilzt in eisernem Geräth 1 Th. Salpeter mit 2 Th. Blei, rührt beständig mit eisernem Spatel um und verstärkt die Hitze von der dunkeln Rothgluth bis zum sichtbaren Glühen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit ein wenig Schwefelammonium vom gelösten Bleioxyd befreit, eingedampft und bis zum Schmelzen erhitzt, damit das etwa entstandene unterschwefligsaure Kali sich zersetze. Von dem Produkt macht man eine concentrirte wässrige Lösung.

XXXIX.

Einfluss des freien Sauerstoffs bei Reductions- und Oxydations-Analysen.

Die abweichenden Resultate, welche die durch Streng (s. ds. Journ. LXII, 306) vorgeschlagene voluminometrische Bestimmung des Zinnoxyduls durch Chromsäure anderen Beobachtern lieferte, hat F. Kessler (Pogg. Ann. XCVI, p. 332. 1855. No. 10) zu Versuchen veranlasst, die Ursache davon aufzusuchen. Die Annahme, dass in sehr verdünnten Lösungen (in denen gerade die stärksten Abweichungen bemerkbar waren) Chromsäure und Zinnoxydul unzersetzt neben einander bestehen könnten, schien dem Verf. von Vornherein unwahrscheinlich, da er das Gegentheil davon bei dem kaum mehr sauerstoffbegierigen Eisenoxydul beobachtet hatte. Es lag daher näher, die Ursache in dem Sauerstoffgehalt des angewendeten Wassers zu suchen, und in der That fand sich auch diese Vermuthung bestätigt. Directe Versuche lehrten, dass mit zunehmender Verdünnung durch gewöhnliches lufthaltiges Wasser der Verbrauch der Chromsäure immer schwankender wird, wenn aber das Wasser ausgekocht ist oder, noch besser, mit Salzsäure versetzt, gekocht und während der Abkühlung mit so viel Marmorstückchen versetzt wird, dass noch bei Zusatz der reagirenden Flüssigkeiten Kohlensäureentwicklung stattfindet, dann erhält man übereinstimmende Resultate. Die von dem Verf. mitgetheilten Zahlenergebnisse zeigen recht deutlich den Einfluss des freien gelösten Sauerstoffs in solchen Fällen, wo in derselben Flüssigkeit nach einander mehre Titrirungen vorgenommen wurden. Im Beginn waren die Resultate am schwankendsten und wurden erst constant, nachdem die gelöste Menge Sauerstoff während der ersten Proben verbraucht war.

Es könnte nun auffallend erscheinen, dass, wie sich der Verf. durch eine neue Reihe von Versuchen überzeugte, der Einfluss des im Wasser gelösten Sauerstoffs der Luft bei Eisenoxydulsalzen sich nicht bemerkbar

machte, während die Zinnlösung davon so beträchtlich afficirt wurde. Indess zeigt sich doch auch schon bei den gewöhnlichen Zinnchlorür- und Eisenoxydullösungen, dass erstere schneller sich trüben, als letztere sich gelblich färben, dass also sicherlich Zinnoxydul schneller zur Sauerstoffaufnahme geneigt ist, als Eisenoxydul, was sich während der kurzen Zeitdauer einer Titrirprobe bei dem einen Körper nicht, bei dem andern sehr scharf bemerklich machte.

Dass übrigens in sehr verdünnten Lösungen der Sauerstoffgehalt der in Wasser gelösten Luft eine nicht übersehbare Grösse sei, lehrt eine einfache Rechnung, wenn man von Saussure's Annahme ausgeht, das Wasser löse 0,065 seines Volumens an Sauerstoff.

XL.

Notizen.

1) *Ueber die Entzündlichkeit des Wasserstoffgases.*

Von Baudrimont.

(Compt. rend. t. XLI. (No. 6.) 1855. pg. 177.)

In mehreren Lehrbüchern der Chemie findet sich die Angabe, dass auf trocknem Wege dargestelltes Wasserstoffgas nicht durch Platinschwamm entzündet werden könne. Diese von Faraday beobachtete Erscheinung ist von Berzelius durch die Annahme einer Allotropie des Wasserstoffgases erklärt worden. Ich habe den Versuch wiederholt und Folgendes gefunden:

Durch Zersetzung von Wasserdampf mittelst rothglühendem Eisen erhielt ich ein Gas, welches über Platinschwamm (der gewöhnliches Gas entzündete) geleitet, sich regelmässig entzündete. Selbst dann noch entflammte dasselbe, wenn es in einer eingeschliffenen Flasche ge-

sammelt, mit Hülfe des Aspirators über Platinschwamm geleitet wurde.

Mithin kann also eine möglicherweise existirende Modification des Wasserstoffgases auf diese Weise nicht hervorgebracht werden.

2) *Die in den Hülsen des Blasenstrauchs (Colutea arborescens) eingeschlossene Luft*

hat Baudrimont untersucht und gefunden (*Compt. rend. XLI.* (*No.* 6.) 1855, *pag.* 178), dass das in mehr als 12 vollkommen gut erhaltenen, äusserlich nicht verletzten Hülsen enthaltene Gas aus gewöhnlicher Luft, ohne wahrnehmbare Spuren von Kohlensäure, bestand*). Die Hülsen waren Mittags, bei hellem Sonnenschein gesammelt. Der Verf. wirft die Frage auf, ob das Gas in Früchten, welche gegen das Ende der Nacht gesammelt worden sind, dieselbe Zusammensetzung habe.

3) *Ueber die Auffindung des Zuckers im diabetischen Harne*

giebt Baudrimont (*Compt. rend. XLI.* (*No.* 6.) 1855, *pag.* 176) folgende Notiz:

Bei Untersuchung des Harnes einer seit 6 Jahren an Diabetes Leidenden ergaben sich folgende Resultate: Trotz eines strengen Regime, einer stärkemehlfreien, stark alkalischen Kost, enthielt dieser Harn doch bis zu 30 Grm. Zucker im Liter. Diese Quantität war aber so veränderlich (sie schwand von 30 Grm. bis auf Spuren von Harnzucker), dass es der Verf. für nöthig erachtete, den Urin in verschiedenen Portionen zu untersuchen und zwar einige Stunden nach dem Mittagsmahl der Kranken und das andere Mal den Morgenharn, 12 — 14 Stunden nach

*) Dasselbe habe ich vor 25 Jahren bereits gefunden (Schweigger's Journal. Bd. LXII, p, 127). Erdmann.

diesem Mahle. Drei oder vier Versuche zeigten, dass diese letzteren Portionen kaum Spuren von Glucose enthielten, während die an demselben Tage nach der Mahlzeit gesammelten Quantitäten 12, 16, 22, ja bis zu 25 Grm. Zucker im Liter enthalten.

Diese Verschiedenheit des Zuckergehaltes je nach der Zeit, zu welcher der Urin gesammelt wird, ist deshalb für die Diagnose des Diabetes von grosser Wichtigkeit. Um den Einfluss der Ruhe auf den Körper und die dabei ausgeschiedene Zuckermenge kennen zu lernen, machte der Verf. an sich selbst Versuche, indem er grosse Dosen Syrup (bis zu 500 Grm. auf ein Mal) nahm, und nach gehöriger Zeit die Menge des in dem Urin ausgeschiedenen Rohr- oder Traubenzuckers bestimmte, je nachdem er den einen oder den andern genossen hatte.

Der Ekel, welcher sich nach 7 oder 8 Versuchen neben den Schmerzen in der Kreuzgegend einstellte, zwangen den Verf., die Versuche, vor Erlangung eines Resultates, aufzugeben.

---

4) *Verbindung des Jodsilbers mit salpetersaurem Silberoxyd.*

Die schon von J. Preuss erwähnte krystallisirte Verbindung des Silberjodids mit salpetersaurem Silberoxyd, welche beim Erkalten einer heissen Lösung nadelförmig perlmutterglänzend sich ausscheidet, hat C. Weltzien (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 127) durch C. Stamm und E. Tobler analysiren lassen, wobei sich die Zusammensetzung $AgJ + 2\dot{A}g\ddot{\dot{N}}$ ergab.

Auf die früher von Weltzien mitgetheilte Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds durch Jod (s. dies. Journ. LXIII, 191) hat schon Preuss bekannt gemacht, aber sie war Weltzien entgangen.

---

5) *Ein neues Silbererz.*

Vor einigen Jahren erhielt H. J. Brooke (Philos. Magaz. X. No. 68, p. 426) aus Mexico ein Silbererz, welches für kohlensaures Salz galt und von R. Phillips auch als solches bei einer oberflächlichen Analyse genommen wurde. Es stellte eine dichte, erdige, glanzlose Masse von dunkelgrauer Farbe und verschiedener Härte dar und lag in kohlensaurem Kalk und Quarz, begleitet von krystallisirter Kupferlasur.

Neuerlich ist dieses Mineral wieder von Rich. Smith untersucht worden und hat sich als eine neue Mineralspecies herausgestellt, welche einen Gehalt von Kohlensäure, wegen beigemengten Kalkspath und Kupferlasur, zeigte. Folgendes sind die Resultate der quantitativen Analyse für 100 Th. des Minerals:

Ag	16,09		17,18
Sb	7,82	7,50	7,28
S	1,41		1,84
Se	2,81		3,58
AgCl	1,26		2,67
Ċu	10,46		8,61
S̈i	45,56		41,81
Ä̈l	2,06		4,04
F̈e	2,21		
Ċa	1,72		2,83
C̈	2,92	3,04	
Ḣ (gebunden)	2,31		
Ḣ (hygroskop.)	0,99		
	97,61		

Alles Kupfer lässt sich durch Essigsäure ausziehen, die essigsaure Lösung enthält auch Kalk, giebt aber keinen Niederschlag mit Salzsäure, Chlorbarium oder salpetersaurem Silberoxyd.

6) *Ueber Darstellung des Aluminiums.*

Die Versuche über Gewinnung des Aluminiums aus Kryolith hat ziemlich gleichzeitig mit H. Rose auch Allan Dick (Phil. Magaz. Vol. X. No. 67, p. 364) angestellt, nur hat er die ersten Proben in einem Reagensglas über einem Gaslöthrohr angestellt und in der geschmolzenen Masse kleine Aluminiumkügelchen gefunden. Die späteren Versuche stellte er in einem mit Magnesia ausgefütterten Platintiegel an, wobei er ziemlich grosse Aluminiumkügelchen erhielt. Porzellan- und Thon-Tiegel lieferten natürlich kein Resultat.

Dass aber der Verf. in eisernen Tiegeln nach dem Verfahren von Rose ein weniger günstiges Resultat als dieser erhielt, setzt er auf Rechnung der zu hohen Temperatur, welcher er den Tiegel in einem Ofen aussetzte, wodurch eine Legirung des Aluminiums mit Eisen entstanden schien, denn die Wände des Tiegels sahen aus wie Zink.

---

7) *Entstehung des Quarzes auf wässrigem Wege.*

Einen unzweideutigen Beleg für die bisher noch oft angezweifelte Entstehung des Quarzes auf nassem Wege hat E. F. Glocker (Pogg. Ann. XCV, p. 610) beobachtet:

An dem westlichen Abhange des rothen Bergs bei Howirna und Lettowitz in Mähren befindet sich eine Schlucht, an deren östlicher Seite (auf dem linken Bachufer) eine Strecke weit Bohnerzablagerungen, auf Talkschiefer ruhend, bemerkbar sind, während auf der westlichen Seite gegenüber ein erdiges, graugelbes, eisenschüssiges, thoniges Gestein, von dichtem Brauneisenstein durchzogen, sich zeigt. In dem Bohnerz sowohl als in dem gegenüberliegenden eisenschüssigen Gestein findet man ausgezeichnete 4—12 Linien breite Gänge von graulichweissem glänzenden Quarz und von violblauem Amethyst. Bisweilen zieht ein schmaler Gang Brauneisenstein schief

durch einen Amethystgang, welcher stänglich, körnig durchscheinend bis durchsichtig und an einzelnen Stellen auch auskrystallisirt ist.

Die Quarzgänge setzen sich nicht durch das Bohnerz hindurch in das liegende Gestein fort, sondern keilen sich darin aus und es ist sonach keinem Zweifel unterworfen, dass hier der Quarz in dem unzweifelhaft auf nassem Wege gebildeten Erz ebenfalls aus wässriger Lösung ausgeschieden sein muss, höchst wahrscheinlich indem kieselsäurehaltiges Wasser in die Spalten des Eisenerzes eindrang.

---

8) *Schwefligsaures Quecksilberoxyd.*

Wenn man nach W. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, p. 176) festes Quecksilberchlorid mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsauren Natron übergiesst, so scheidet sich sogleich ein krystallinisches Pulver mikroskopischer Würfel ab, welche in Wasser ziemlich leicht sich lösen, unter 100° aber sich schwärzen und Metall ausscheiden. Durch kohlensaure Alkalien wird die Lösung nicht verändert, durch Ammoniak entsteht ein feiner pulveriger weisser Niederschlag beim Erwärmen.

Das Salz enthält 55 p. C. Quecksilber, entspricht daher der Formel $\dot{H}g\ddot{S}_2 + \dot{H}$.

---

9) *Ein neues Mineral*

aus den Zinkgruben von Lancaster, Pa., hat W. J. Taylor (Sillim. Journ. Novbr. 1855. T. XX, No. 60, pag. 412) beschrieben und ihm den Namen *Tennantit* gegeben. Eine qualitative Analyse gab folgende Bestandtheile zu erkennen: Schwefel, Arsenik, Kupfer, Eisen und Zink.

Das Mineral ist bis jetzt nur amorph gefunden. Farbe stahlgrau, Stich dunkel röthlichgrau, Bruch uneben, Spaltbarkeit nicht beobachtet.

XLI.

Ueber die hydraulischen Kalke, die künstlichen Steine und über verschiedene neue Anwendungen der löslichen Alkalisilicate.

Von

F. Kuhlmann.

(Compt. rend. t. XL. (N. 26) 1855. p. 1335, t. XLI (N. 6) p. 162 und (N. 8) 289.)

Gegen Ende des Jahre 1840 beobachtete ich bei einem erst vor kurzem aufgeführten Bau eine reichliche Efflorescenz. Ich überzeugte mich bald, dass dieselbe keine sogenannte Salpeterbildung sei, sondern dass sie im Wesentlichen aus kohlensaurem Natron bestand, sowie ferner, dass der Kalk, welcher angewendet worden, ein hydraulischer Kalk aus der Umgegend von Tournay, nicht unbetheiligt bei dieser Efflorescenz war. Eine genauere Untersuchung zeigte, dass alle Kalke, namentlich die hydraulischen und die natürlichen Cemente beträchtliche Mengen von Kali und Natron enthalten.

Theorie der hydraulischen Kalke. In einer früheren Arbeit*) habe ich gezeigt, welche Rolle das Kali und Natron in den Cämentsteinen spielen und wie diese Alkalien zur Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalke wesentlich beitragen, indem sich Silicate bilden, welche in Berührung mit Wasser fest werden, ähnlich wie der gebrannte Gyps.

In dieser Abhandlung führte ich zahlreiche Thatsachen zur Unterstützung dieser Theorie an, so unter andern die Umwandlung von fettem Kalk in hydraulischen Kalk einfach durch Berührung desselben mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali. Wenn nach dem Brennen eines Kalksteins das Kali im Contact mit der Kieselsäure ist, muss

*) Dies. Journ. LXII, 436.

nothwendig das Silicat, welches sich bildet reagiren, sobald der gebrannte Kalk mit Wasser zusammengebracht wird.

Ich habe gezeigt, dass man durch Zusammenmischen von 100 Th. sehr fein gepulvertem fetten Kalk mit 10—12 Th. ebenfalls sehr feingepulvertem Alkalisilicat einen Kalk erhält, welcher alle Eigenschaften eines hydraulischen Kalkes besitzt. Sind die angewendeten Substanzen nicht sehr fein gepulvert, so ist ihre Reaction unvollständig, und nach dem Festwerden erfolgt ein Zerfallen.

Aus meinen frühern Versuchen hat sich also ergeben, dass durch Begiessen eines Mörtels aus fettem Kalk mit einer Auflösung des Alkalisilicats ein hydraulischer Mörtel erhalten werden kann. Später habe ich ein Mittel gefunden, unmittelbar aus glasigem Silicat und Kalk hydraulische Cemente zu erhalten, deren Wirksamkeit man nach Belieben verändern kann. Dies gestattet den hydraulischen Kalk in Zukunft da anzuwenden, wo man nur fetten Kalk hat. Das gepulverte Kalisilicat ist daher gewissermassen ein hydraulisirendes Agens.

Verkieselung; künstliche Steine. Wegen der grossen Verwandtschaft des Kalkes zur gelösten Kieselsäure unter Vermittelung des Kalis untersuchte ich die Einwirkung der Alkalisilicate auf Kalksteine. Ich gelangte bei dieser Untersuchung zu noch günstigeren Resultaten; denn bald darauf wurden die Alkalisilicate der Gegenstand sehr ausgedehnter Anwendungen.

Durch Einrühren von pulverisirter Kreide in eine Auflösung von Kalisilicat erhält man einen Kitt, welcher langsam an der Luft erhärtet und so hart wird, dass er unter Umständen zur Restauration von Monumenten, zur Herstellung von geformten Gegenständen dienen kann etc.

Wird Kreide in Pulver oder ganzen Stücken in eine Auflösung von Kalisilicat eingetaucht, so absorbirt dieselbe eine oft beträchtliche Menge Kieselsäure, besonders wenn sie abwechselnd der Luft und der Einwirkung der kieselhaltigen Flüssigkeit ausgesetzt wird. Die Kreide erhält dadurch ein glattes Aussehen und dichtes Korn und färbt

:h mehr oder weniger gelblich, je nach ihrem Eisen-
halte. So präparirte Steine nehmen eine schöne Politur
. Die anfangs nur oberflächliche Erhärtung dringt nach
d nach selbst bei dickeren Steinen bis in das Innere
rselben. Derartige künstliche Steine eignen sich zu
en Sculpturarbeiten, und können, wenn sie gut getrock-
t sind, selbst zu feinen Ornamenten benutzt werden,
nn die Oberfläche wird bei Anwendung trockner Kreide
rch die Verkieselung nicht verändert. Versuche, sie in
r Lithographie anzuwenden, versprechen die besten Re-
ltate.

Ich habe nun die wichtige Frage zu erörtern: welchen
nfluss die Luft bei Erhärtung der kieselhaltigen oder
instlichen Kalksteine hat. Ich habe nachgewiesen, dass
n Theil der Kieselsäure des Silicats durch Einwirkung
r Kohlensäure der Luft frei wird, aber dass die Theile
eses Silicats, welche mit einer hinreichenden Menge
hlensaurem Kalk in Berührung gewesen sind, in Kalk-
likat übergehen. Meine im Jahre 1841 der Akademie
rgelegte Arbeit, enthält ausserdem noch die Angabe der
hlreichen industriellen Anwendungen, welche diese künst-
he Injection mineralischer Substanzen in das Innere,
röser, organischer oder unorganischer Körper gestattet.

Ueberzeugt von der Wichtigkeit des Gegenstandes
be ich eine neue Reihe von Beobachtungen gesammelt,
e ich im Folgenden niederlegen werde.

Ich habe diese auffallende Umwandlung weicher und
röser Kalksteine in compacte Silicate mit dem Namen
'erkieselung" (*Silicatisation*) bezeichnet. Die oft bei
aktischer Ausführung derselben an den Steinen sehr
utlich eintretende Färbung habe ich mich bemüht durch
nwendung verschiedener Mittel zu beseitigen.

Mauern aus Kreide bleiben zu weiss, während ge-
isse eisenhaltige Kalksteine ein zu dunkles Ansehen an-
hmen. Um dem abzuhelfen, bewirke ich die Silicatisation
i sehr weissen Kalksteinen mit einer Lösung des Doppel-
licats aus Kali und Mangan. Dies ist ein dunkelviolettes
las, welches eine braune Auflösung giebt, die auf den

damit behandelten Kalksteinen ein wenig braunes Manganoxyd ausscheidet.

Das Kobaltoxyd, verbindet sich ebenfalls, aber in kleinern Mengen mit dem Kalisilicat. Die aus diesem Silicate durch einen Strom von Kohlensäure gefällte Kieselsäure ist von schön himmelblauer Farbe; vielleicht kann dieselbe bei Behandlung weisser Marmorarten mit Nutzen angewendet werden.

Wenn die Farbe der Steine, wie in den meisten Fällen, zu dunkel ist, so wende ich mit Vortheil eine Auflösung des Silicats an, der ein wenig künstlicher schwefelsaurer Baryt zugesetzt ist, welcher bei Durchdringung des porösen Steins, während sich eine Kieselhaut bildet, zurückgehalten wird, und wie wir weiterhin sehen werden, chemische Verbindungen eingeht.

Steinfugen werden mit gewöhnlichen Cementen ausgefüllt, deren Farben für weisse Substanzen heller gemacht sind, aber sie können auch noch vollständiger verborgen werden, wenn man sehr fein gepulverte Fragmente der Steine mit Kalisilicat mischt und das Ganze in Form einer flüssigen Masse aufträgt.

Färbung der Steine. Im Laufe meiner Untersuchungen bemühte ich mich den verkieselten Steinen gewisse Farben zu ertheilen, indem ich dieselben mit gewissen Metallsalzlösungen vor ihrer Verkieselung tränkte, um die gefärbten Verbindungen in ihnen niederzuschlagen. So ertheilte ich durch Imprägniren der Steine mit Blei- oder Kupferlösung und nachheriger Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium denselben nach Belieben eine graue, schwarze oder braune Farbe. Durch Anwendung eines Kupfersalzes und des Ferrocyankaliums erhielt ich eine rothbraune oder Kupferfarbe etc. Bei dieser Gelegenheit fand ich, dass die porösen Kalksteine und alle Körper von analoger Zusammensetzung, wenn sie in einer Auflösung der Sulphate der in Wasser unlöslichen Metalloxyde gekocht werden, eine Entwicklung von Kohlensäure gaben, während die Metalloxyde in chemische Verbindung mit schwefelsaurem Kalk treten, und bis zu grosser Tiefe in den Stein eindringen. Mit den schwefelsauren Salzen

farbiger Metalloxyde erhält man sehr schöne Färbungen in verschiedenen sehr reinen Nuancen. Durch schwefelsaures Eisenoxydul erhält man z. B. je nach der Concentration eine mehr oder weniger dunkle Rostfarbe. Kupfervitriol ertheilt dem Steine eine prachtvolle grüne Färbung, Manganvitriol eine braune Nuance, mit einer Mischung aus Eisen und Kupfervitriol kann eine chocoladenbraune Farbe erzielt werden. Ebenso habe ich Versuche gemacht mit den schwefelsauren Verbindungen des Nickels, Chroms, Kobalts etc. und mit Mischungen dieser Salze. Die Verwandtschaften der Metalloxyde sind bisweilen so stark, dass letztere vollständig von kohlensaurem Kalk absorbirt werden. So bleibt z. B. von Kupferoxyd keine Spur in der Lösung, wenn sie mit überschüssiger Kreide gekocht wird. Noch ist zu bemerken, dass bei Anwendung einer Mischung von Kupfervitriol mit Eisen- oder Manganvitriol, die Oxyde des Eisens und des Mangans zuerst gefällt werden.

Wendet man schwefelsaure Verbindungen farbloser Oxyde, wie z. B. des Zinks, der Magnesia oder der Thonerde an, so erhält man gleichfalls bis zu gewisser Tiefe in den Stein eindringende Niederschläge der Oxyde.

Endlich ist noch anzuführen, dass die schwefelsauren Doppelsalze, die sich bei dem Eindringen in den Stein erzeugen, dessen Härte vermehren, in dem Grade, dass bei Anwendung gewisser schwefelsaurer Salze, z. B. des schwefelsauren Zinkoxyds die Verkieselung weniger nöthig wird.

Kieselmalerei. Bei Untersuchung des Verhaltens des Kalkes zu den schwachen Säuren und zu den elektronegativen Oxyden fand ich, dass Kalk die Thonerde aus deren Verbindung mit Kali, das Zinnoxyd aus dem Kalistannat, das Zinkoxyd und das Kupferoxyd aus den Ammoniakverbindungen frei macht. In letzterer Reaction glaube ich eine genügende Erklärung über die Bildung und die chemische Constitution des Bergblau (*cendres bleues*) gefunden zu haben.

Später habe ich mit zerfallenem Kalke und Auflösung von schwefelsaurer Thonerde und von andern Metallsulphaten Verbindungen erhalten, die man auch erhält, wenn

man kohlensaure Kalke oder andere Carbonate mit diesen Auflösungen erhitzt. Auch habe ich gefunden, dass der kohlensaure Kalk ebenso wie der Aetzkalk die Kieselsäure aus Alkalisilicatlösungen frei macht.

1841 stellte ich den Satz auf: sobald man ein in Wasser schwer lösliches Salz mit der Auflösung eines Salzes mischt, dessen Säure mit der Base des unlöslichen Salzes ein noch unlöslicheres Salz bilden kann, tritt eine Umsetzung ein, die häufig nur partiell ist, so dass man die Bildung von Doppelsalzen annehmen kann.

Durch directe Anwendung dieses Satzes ist es mir gelungen, das Bleiweiss, das Chromgelb, den chromsauren Kalk und viele kohlensaure Metalloxydverbindungen gewissermassen in den Zustand der Verkieselung überzuführen.

Malerei auf Stein. Meine ersten Versuche hatten den Zweck, die Anwendung der Mineralfarben auf Stein mittelst concentrirten Lösungen von Kalisilicat (Wasserglas) zu bewirken.

Reibt man das Bleiweiss oder das Zinkoxyd im gepulverten Zustande mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali zusammen, so tritt eine fast augenblickliche Umsetzung ein, indem sich Silicate von Blei oder Zink bilden, welche so schnell vor sich geht, dass es nicht möglich ist, die neue Farbe vor dem Festwerden aufzutragen. Um das Festwerden zu verlangsamen ist es nöthig, dem Bleiweiss, oder dem besser anzuwendenden Zinkweiss eine beträchtliche Menge künstlichen schwefelsauren Baryts zuzusetzen. Es würde übrigens die Malerei bedeutend erleichtern, wenn man als weissen Grund nur den schwefelsauren Baryt anwendete, da er sich chemisch damit zu verbinden scheint; freilich erhält man dadurch eine Farbe von geringerer Deckkraft.

Bei farbigen Mineralsubstanzen entstehen ähnliche Reactionen. Es giebt Farben, welche ausserordentlich schnell trocknen und wieder solche, welche nur allmählich erhärten, je nachdem mehr oder weniger schnelle und innige Verbindungen zwischen der gefärbten Base und der Kieselsäure stattfinden, Verbindungen, welche im All-

gemeinen eine gewisse Menge Kali in sich aufnehmen. Von den in der Praxis angewendeten Farben haben mir Zinnober, blaues und grünes Ultramarin, Schwefelcadmium, Manganoxyd, Ocher, Chromoxyd etc. die besten Resultate gegeben.

Die weniger trocknenden Farben werden zur Malerei geeignet durch Mischung mit mehr trocknenden oder durch Hinzufügung sehr schnell trocknender weisser Basen.

Die mit concentrirter Kieselsäurelösung angeriebenen Farben lassen sich besser auf verkieselte Steine als auf andere Steine auftragen. Die noch nicht verkieselten Steine absorbiren die der Farbe als Bindemittel dienende Kieselsäure. Wenn man Steine benutzt, welche noch nicht durch wiederholtes Aussetzen an die Luft und Behandeln mit der Kieselsäurelösung vollkommen mit Kieselsäure gesättigt sind, so ist es gut die zu bemalenden Flächen zuvor mit einer schwachen Auflösung der Kieselsäure zu besprengen.

Sollen die Malereien wohlfeil und nicht mit Bimstein abgeschliffen werden, so übergiesst man den mit in Wasser abgeriebenen Farben bemalten Stein, wie eben erwähnt, mit einer schwachen Auflösung des Silicats. Bei den in Deutschland ausgeführten Malereien dieser Art hat man die Wände mit Natronsilicat vermittelst einer Pumpe besprengt, durch welche der Strahl auf das Feinste zertheilt wird.

Malerei auf Holz. Bei der Malerei auf Holz stösst man auf andere Schwierigkeiten. Das Holz wird nämlich durch Benetzen mit den in Wasser gelösten Farben rissig, wirft sich, so dass auf gewisse Hölzer nur schwierig gut adhärirende Farben aufgetragen werden können.

Selbst der blose Contact des Holzes mit der alkalischen Flüssigkeit wirkt nachtheilig, da das Holz dadurch gebräunt wird, so dass z. B. junges Eichenholz noch dunkler als altes wird. Am besten eignen sich weisse und dichte Hölzer zur Kieselmalerei, wie das Holz der Weissbuche und Esche.

Eine andere Schwierigkeit bei dieser Art der Malerei besteht darin, dass, im Falle die Farben und die Kieselsäureschicht zu dicht aufgetragen sind, das Gemälde Risse

bekommt, ein Umstand, der auch bei der gewöhnlichen Malerei eintritt, sobald die Farben zu dick aufgetragen und zu schnell getrocknet worden sind.

Malerei auf Metalle, Glas, Porcellan etc. Die Kieselmalerei kann sehr gut adhärirend auf Metalle angebracht werden, wenn man ihre Berührung mit Wasser einige Zeit lang vermeidet; dasselbe gilt vom Glas und Porcellan. Auf Glas erhalten die Farben eine gewisse Halbdurchsichtigkeit, wegen welcher sie ausser der billigen Herstellungsweise viel Anwendung zu Glasmalereien gestattet.

Durch Anwendung des künstlichen schwefelsauren Baryts mit Kalisilicat auf Glas, erhält dieses eine sehr schöne milchweisse Farbe. Das Sulfat verbindet sich innig mit dem Silicat, so dass nach einigen Tagen selbst durch Waschen mit warmen Wasser nichts mehr von letzterem aufgelöst wird. Setzt man auf diese Art überzogenes Glas einer hohen Temperatur aus, so bildet sich auf demselben eine schöne, weisse Glasur, welche mit Vortheil die Zinnoxydemaille ersetzen kann. Sehr zu statten kommen bei dieser Malerei das Ultramarin, Chromoxyd, die farbigen und feingeriebenen Emaillen. Findet dabei auch keine chemische Verbindung statt, so zeigt sich doch eine grosse Adhärenz, welche durch das kieselige Bindemittel bedingt ist, dessen Verhärtung an der Luft durch die ausserordentliche Vertheilung, in der es sich befindet, erleichtert wird. So erhält man durch Zusammenbringen von sehr feingeriebenem Eisenglanz und vorzüglich von Mangansuperoxyd mit concentrirter kieselsaurer Kalilösung Kitte, die eine ausserordentliche Härte annehmen, der Wärme widerstehen, aber erst mit der Zeit vollständig in Wasser unlöslich werden. In dünner Schicht auf Eisen aufgetragener Kitt von Manganoxyd verglast sich in hoher Temperatur.

Druck auf Papier, Zeuge etc. Buchdruckerei, Tinte zum Schreiben. Ich habe die löslichen Silicate angewendet zur Darstellung von farbigen Papieren, in der Buchdruckerkunst, Zeugdruckei, beim Vergolden. Dabei bediente ich mich der gewöhnlichen Methoden, nur hielt ich die Kieselfarben während ihrer Anwendung auf Holz, Metall oder in der Buchdruckerei stets in mässig feuchtem Zustande. Die

dabei angewendeten Farben sind dieselben, welche bei der Malerei auf Stein, Holz, Metalle und Glas benutzt werden. Eben so leicht ist die Anwendung in der Buchdruckerei, dem Farbendruck, beim Vergolden und Versilbern mit Metall in Pulverform oder in Blättern. Nur muss man bei gewissen Farben die Anwendung von Schwefelmetallen bei der Bereitung der Silicate vermeiden. Das Ultramarin kann mittelst des kieselsauren Kalis dauerhafter auf Zeuge befestigt werden als dies bisher möglich war.

Durch Eintragen von feinzertheilter Kohle, wie sie zur Bereitung der chemischen Tusche dient, in eine Auflösung des Silicats, erhielt ich eine Tinte, die fast unzerstörbar durch chemische Reagentien ist. Man erhält eine ähnliche Tinte durch Digeriren von Leder mit kaustischen Kali (Braconnot's Tinte) und Zusatz gallertartiger Kieselsäure zum Sättigen des Alkalis. Durch Vermischen eines Cochenilleabsudes mit kieselsaurer Kalilösung erhält man eine rothe Tinte, welche lange Zeit der Einwirkung des Chlors und der Säuren widersteht.

Fixation des Kalis in der Kieselmalerei. Das Auftragen der Malereien auf Kalksteine mittelst des Kalisilicats erklärt, warum die Farben, nachdem sie einige Zeit mit der Luft in Berührung waren, in Wasser völlig unlöslich werden. Durch Berührung des kohlensauren Kalks mit Kalisilicat wird letzteres zersetzt und kieselsaurer Kalk gebildet, welcher die gefärbten Substanzen und selbst Kohlensäure, zufolge der neuerlich von Fuchs ausgesprochenen Vermuthungen, zurückhält. Werden aber die Farben auf Körper aufgetragen, welche nicht auf das lösliche Silicat reagiren, wie auf Holz, Eisen, Glas etc., so wird es nöthig, die Unlöslichkeit durch die Reaction der färbenden Substanz auf das Silicat herbeizuführen. Bei Holz kann dies leicht durch Anwendung eines kreidehaltigen Anstrichs vor der Ueberstreichung mit Wasserglas erzielt werden. Die Kreide kann mit Leim aufgetragen oder durch ein Wenig des Silicats befestigt werden.

Aber auch wenn die Zersetzung des alkalischen Salzes durch die farbigen Körper selbst bewirkt wird, so bleibt

noch ein Uebelstand, d. i. das Auswittern von kohlensaurem Kali während der feuchten Jahreszeit, bis zur vollständigen Entfernung dieses Salzes. Ich habe verschiedene chemische Mittel gesucht, um diesem Uebelstande abzuhelfen und gefunden, dass ein Waschen solcher Malereien mit einer schwachen Auflösung von Chlorammonium ein vollständiges Unlöslichwerden der Farben bewirkt. Das nachtheilig auf den Glanz wirkende, zurückbleibende Chlorkalium kann durch wiederholtes Waschen entfernt werden. Die Zahl der chemischen Reagentien, welche geeignet sind, unlösliche Verbindungen des Kalis mit den Farben zu bilden ist eine sehr beschränkte, es besitzen nur Ueberchlorsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure diese Eigenschaft.

Vorzüglich ist es aber die Kieselfluorwasserstoffsäure, welche mit Vortheil in der Praxis angewendet werden kann. Durch vorsichtiges Waschen mit derselben werden die Farben vollständig unlöslich und gelingt ihre Fixation vollkommen. Ich hebe namentlich den Nutzen der Anwendung den Kieselfluorwasserstoffsäure in sehr schwacher Lösung bei der Glasmalerei hervor; denn in concentrirter Lösung hat dieselbe die auffallende Eigenschaft, die meisten Oxyde aufzulösen.

Die Kieselfarben haben auf Glas, wie oben erwähnt, eine gewisse Halbdurchsichtigkeit, welche leider durch Einwirkung von Wasser allmählich verringert wird. Auf diese Weise gemalte Gläser wurden mit Wasser gekocht, ohne dass sich die Farben ablösten, die Farben waren sogar, im reflectirten Lichte betrachtet, lebhafter geworden, betrachtet man sie aber im durchfallenden Lichte, so bemerkt man, dass sie trübe geworden sind, indem sich ein Theil des kieseligen Bindemittels aufgelöst hat, das auf die Farbe, wie Oel auf Papier wirkt. Durch vorsichtige Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure werden die Malereien auf Glas vollständig unlöslich, aber eben so wie die Anwendung des Chlorammoniums vermindert sie ein wenig ihre Durchsichtigkeit. Man kann, vielleicht mit Vortheil, den dem Regen ausgesetzten Glasmalereien von Zeit zu Zeit einen dünnen Ueberzug von reinem kieselsaurem

Kali geben. Ferner wird man durch letzteres die in der Glas- und Porcellanmalerei bis heute angewendeten Oele ersetzen können, wodurch der dabei leichter stattfindenden Reduction der Farben vorgebeugt ist.

Fluorverkieselung der Steine (*Fluosilicatisation des pierres*). Mit diesem Namen bezeichne ich die Behandlung der Steine und Malereien nach ihrer Verkieselung durch Wasserglas mit einer schwächeren oder stärkeren Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure. Um das Alkali aus den verkieselten Steinen zu entfernen, das namentlich bei Anwendung eines sehr alkalireichen Wasserglases Efflorescenzen erzeugt, wasche ich dieselben anfangs mit einer schwachen Auflösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, die ich allmählich verstärke und dadurch das sämmtliche Alkali in die bekannte unlösliche Verbindung überführe.

Hierbei entstand die Frage, ob die Kieselfluorwasserstoffsäure dieser Reaction nach nicht direct zur Verkieselung angewendet werden könnte?

Es zeigt sich, dass die Kieselfluorwasserstoffsäure in Berührung mit Kalk fähig ist, eine gewisse Quantität davon aufzulösen, ohne Bildung eines Niederschlags von Fluorcalcium oder Ausscheidung von Kieselsäure. Bei einem gewissen Grade der Sättigung zersetzt aber ein weiterer Zusatz von Kalk die Kieselfluorwasserstoffsäure vollständig. Der gebrannte Kalk verhält sich dem kohlensauren Kalk hierin ganz gleich. Auch habe ich gefunden, dass das eindringende Fluorsilicium die Härtung der Kalksteine ein wenig langsamer bewirkt als die blose Anwendung von Wasserglas.

Um die ätzende Wirkung der Kieselfluorwasserstoffsäure auf Sculpturen etc. zu hindern, sättige ich dieselbe kurz vor dem jedesmaligen Gebrauch mit Kreide, so viel, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Auf Gyps wirkt die Säure fast augenblicklich, auch schon in der Kälte, seine Oberfläche erhärtet merklich; bei einer zu reichlichen Anwendung von Säure bedeckt sich aber der Gyps bald mit runzlichen Wärzchen von Bisulphat, da die Schwefelsäure nicht wie die Kohlensäure ausgetrieben werden kann.

Nachschrift.

In Beziehung auf vorstehende Abhandlung erwähnt Baudrimont (*Compt. rend. t. XLI, No. 9, 1855. pag. 367*) Folgendes:

Wenn man auf Papier mit einer einfachen wässrigen Lösung von kieselsaurem Kali schreibt, so bemerkt man, dass das Silicat das Papier durchdringt und es wie geölt erscheinen lässt. Am Rande der Federstriche bemerkt man eine, dem Lichte weniger durchgängliche Linie. Wird so beschriebenes Papier mit destillirtem Wasser gewaschen und selbst 24 Stunden eingetaucht gehalten, dann wieder getrocknet, so bemerkt man, dass die Federstriche keine Veränderung erlitten, dagegen die Ränder verschwunden sind.

Durch die Waschungen wird Kali entfernt, während sich das Silicat innig mit der Papierfaser verbindet.

Diese Beobachtung zeigt, dass das gewöhnliche Kalisilicat viel alkalireicher ist, als das mit dem Papier verbundene. Es ist dies ein schwer zu beseitigender Nachtheil, da man dem Silicat den Ueberschuss an Alkali nicht nehmen kann, ohne seine Löslichkeit zu verringern.

Die frischbereitete Tinte ist ausgezeichnet, es können mit ihr die feinsten Striche gemacht werden, auch greift sie die Stahlfedern nicht an. Doch hat sie die unangenehme Eigenschaft, das Papier zu durchdringen und an der Luft Kohlensäure zu absorbiren, wodurch sie vollständig die Eigenschaft verliert, sich mit dem Papier zu verbinden, da sie alsdann nur als Gemenge von Kieselsäurehydrat und Kohle zu betrachten ist, die beide suspendirt in einer Auflösung von kohlensaurem Kali sind.

In gut verschlossenen Flaschen hält sich diese Lösung unverändert. Nur muss sie vor dem Gebrauche umgeschüttelt werden, da sie einen ziemlich cohärenten Bodensatz von Kohle bildet.

Die Eigenschaft des Kalisilicats, durch die Kohlensäure der Luft zersetzt zu werden, erlaubt dasselbe nur zur Auftragung unlöslicher Farben auf Gewebe aus Holzfaser zu benutzen.

XLII.
Analysen badischer Mineralien.

(Fortsetzung von Bd. LXIII, 469.)

Das *Bohnerz vom Thurmberge* bei Durlach (Baden) bildet ch C. Stamm (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 206) lose it glänzend schwarzer Oxydschicht überzogene, innen hmutzig braune Körner von Erbsengrösse, findet sich Klüften des Muschelkalkdolomits in einer Lettenlage id besteht in 100 Th. aus

$\ddot{S}i$	48,1
$\ddot{A}l$	11,0
$\ddot{F}e$	19,4
$\ddot{M}n$	8,2
$\dot{C}o, \dot{N}i, \dot{Z}n$	1,6
$\dot{C}a$	2,4
$\dot{M}g$	0,2
$\dot{H}$	9,1

Ein ähnliches Vorkommen wie bei dem genannten rz findet sich auch bei andern Bohnerzen anderer Formationen, z. B. beim Erz von Kandern, Wiesloch, Mösskirch nd Frohnstetten. Während das Erz von Durlach wahrcheinlich der Diluvialformation angehört, ist das von Mösskirch und Frohnstetten aus der Tertiärformation.

Das *Kupferwismuth von Wittichen* hatte früher Schenck ufolge seiner Analysen als $\dot{C}u_2\dddot{B}i$, Schneider dagegen ls eine Verbindung von $\dot{C}u\dddot{B}i$ mit eingemengtem Wismuth etrachtet. (S. dies. Journ. LXIII, 447 u. 471.) Dieses rz hat E. Tobler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 207) on Neuem analysirt und zwar in besonders ausgesuchten, on metallischem Wismuth freien, Stücken. Das fein gelverte Mineral wurde in einem mit Kohlensäure gefüllten olben durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das entweihende Gas durch zwei Gefässe mit Kupferchloridlösung eleitet und das gefällte Schwefelkupfer mit kochendem Wasser ausgewaschen, oxydirt und die Lösung mit Baryt-

Die berechnete Zusammensetzung nach dieser Formel in 100 Th.:

Bi	49,94
Cu	30,46
Fe	2,70
S	16,90

so sehr nahe übereinstimmend mit der gefundenen. Beachtet man das Kupferwismutherz im reinsten Zustande als bestehend aus $\dot{C}u_2\ddot{B}i$, so hat es folgende procentige Zusammensetzung:

Bi	52,16
Cu	31,79
S	16,05

XLIII.

Mineralanalysen.

Unter Wöhler's Leitung hat Max Böcking (Ann. Chem. u. Pharm. XCVI, 243) folgende Mineralien analysirt.

1. *Platinerz aus Borneo.* Ein Gemenge kleiner, runder Platinkörner, Osmium-Iridium, Gold, Chromeisen, Magneteisen und dreier nicht bestimmbarer Mineralien von gelblicher, rubinrother und weisser Farbe (vielleicht Topas, Rubin und Diamant). Unter den Platinkörnern war ein regelmässiges Oktaëder und ein Würfel; sie bestanden in 100 Th. aus:

Pt	82,60
Ir	0,66
Os	0,30
Cu	0,20
Fe	10,67
Au	0,13
Os-Irid	3,80
	98,36

Auf andere etwa vorhandene Metalle konnte nicht untersucht werden wegen zu geringer Menge des Materials.

2. *Buntkupfererz aus Coquimbo* (Chili). Grobe derbe Massen, auf dem Bruch hell tombackfarben, schnell blau

anlaufend. Hinterliess beim Auflösen in Königswasser ein schwarzes Pulver, oder wenn grosse Stücken in Arbeit genommen wurden, Krystalle von schwarzem Turmalin, dessen Gehalt bisweilen 12 p. C. betrug.

Die Analyse lieferte folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

Cu	60,80
Fe	13,67
S	25,46
	99,93

Wenn man mit Plattner als Formel des Buntkupfererzes $\dot{C}u_3\dddot{F}e$ betrachtet, so muss auch das aus Coquimbo, wie die meisten andern Erze, durch Kupferglanz oder Kupferkies verunreinigt gewesen sein.

Durch Zusammenschmelzen von 36 Th. reinen Kupfers, 10,5 Th. reinen Eisens (aus $\ddot{F}e$ durch H reducirt) und überschüssigen Schwefels unter einer Decke von Kochsalz bei der Kupferschmelzhitze wurde eine geschmolzene Masse erhalten, die auf dem Bruch ganz wie das Buntkupfererz aussah und auch eben so schnell auf frischem Bruch an der Luft blau anlief. Sie enthielt 27,99 p. C. Schwefel, d. h. diejenige Menge, die der nach Plattner's Formel berechneten (28,06) entspricht. Die Muthmassung also, dass die verschiedene Bildungsweise des Buntkupfererzes (welches auf nassem Wege entstanden sein soll) und des Kupferkieses (auf trocknem Wege gebildet) die Ursache des ungleichen Verhaltens an der Luft sei, ist nicht gegründet.

3. *Das Meteoreisen vom Cap der guten Hoffnung*, welches früher schon Uricoechea in Feilspähnen untersuchte (s. dies. Journ. LXIII, 318), hat Böcking noch einmal in einem 2,72 Grm. schweren Stück analysirt und dieselben Resultate wie der frühere Analytiker erhalten; Beider Analysen stehen neben einander.

	Böcking.	Urieoechea.
Fe	81,30	81,20
Ni	15,23	15,09
Co	2,01	2,56
Phosphor, Nickel, Eisen	0,88	0,95
P	0,08	0,09
Cu, Sn, S	Spuren	Spuren
	99,50	99,89

LXIV.

Verbindungen des Zinnoxyds mit Arsensäure.

Wenn nach Ed. Häffely (Phil. Mag. Vol. X. No. 66, p. 220) in eine Lösung von zinnsaurem und arsensaurem Natron (letzteres vorwaltend) Salpetersäure im Ueberschuss gegossen und gekocht wird, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag, der getrocknet durchscheinend wird und aus einer constanten Verbindung von Zinnoxyd, Arsensäure und Wasser besteht. Erhitzt man die wasserfreie Verbindung in einem Strom von Wasserstoff, so sublimirt das Arsenik und metallisches Zinn bleibt zurück; die Analyse ergab für 100 Th. derselben:

				Berechnet.
Zinn	45	46,3	45,21	44,52
Arsenik	27,2	26,3	—	28,31

Diese Zahlen entsprechen, wenn Zinn = $\ddot{S}n$ und Arsen = $\ddot{\ddot{A}}s$ berechnet werden, der Formel $\ddot{S}n_2\ddot{\ddot{A}}s$, welche in 100 Th. oben beigefügte Zahlen verlangt. Die wasserhaltige Verbindung enthält 25,3 p. C. Wasser = 10 Atome*).

Eine analoge Verbindung liefert auch die Phosphorphorsäure $\ddot{S}n_2\ddot{\ddot{P}} + 10\dot{H}$.

Während Levol zu keinen genügenden Resultaten, Arsen quantitativ als arsensaures Zinnoxyd zu bestimmen, gelangte, hat der Verf. die Bildung von $\ddot{S}n_2\ddot{\ddot{A}}s$ zur Analyse des käuflichen zinnsauren Natrons benutzt, welches in der Regel beträchtliche Beimengungen von arsensaurem Natron enthält. Er versetzt eine bekannte Menge des käuflichen zinnsauren Natrons mit einer gewogenen Menge arsen-

*) Der Verf. hat auf Levol's Angabe, dass bei dem Erhitzen des arsensauren Zinnoxyds in Wasserstoff ein Theil Arsen beim Zinn verbleibe (s. dies. Journ. XXXVIII, 175), wie es scheint, keine Rücksicht genommen, oder er hat es nicht bestätigt gefunden, wogegen jedoch die Zahlen seiner Analyse zu sprechen scheinen.

D. Red.

sauren Natrons, kocht mit überschüssiger Salpetersäure und berechnet aus dem Gewicht des gesammelten $\ddot{S}n_2\ddot{A}s$ den Gehalt an $\ddot{A}s$. Aus dem Filtrat wird der Ueberschuss an $\ddot{A}s$ durch HS gefällt und aus dem Gesammtgehalt an $\ddot{A}s$ nach Abzug der im zugesetzten Natronsalz enthaltenen $\ddot{A}s$ die im Zinnsalz vorhanden gewesene berechnet.

Zersetzt man das Salz $\ddot{S}n_2\ddot{A}s + 10\dot{H}$ durch überschüssiges Natron, so erhält man zwei Salze, eins in seidenglänzenden Nadeln, welches auch durch Kochen von 2 Aeq. $\dot{N}a_3\ddot{A}s$ mit 1 Aeq. Zinnoxydhydrat sich bildet, und gewöhliches zinnsaures Natron.

Das seidenglänzende Salz gab in einem trocknen und kohlensäurefreien Luftstrom 48 p. C. Wasser ab, mit Salpetersäure gekocht 13,95 p. C. $\ddot{S}n_2\ddot{A}s$, 19,6 p. C. Natron (als NaCl bestimmt) und ausserdem 25,67 AsS_5 = 19,05 $\ddot{A}s$, im Ganzen also:

		Berechn.	Atome.
$\ddot{A}s$	25,113	24,442	1
$\dot{N}a$	19,6	19,766	3
$\ddot{S}n$	7,887	7,970	½
$\dot{H}$	48,0	47,822	25
	100,6	100,0	

Daraus ergiebt sich also die Formel $\dot{N}a_2\ddot{A}s + \dot{N}a_3\ddot{A}s + \dot{N}a\ddot{S}n + 50\dot{H}$, d. h. wahrscheinlich $[(\dot{N}a_2\dot{H})\ddot{A}s + 24\dot{H}] + (\dot{N}a_3\ddot{A}s + 24\dot{H}) + \dot{N}a\ddot{S}n + \dot{H}$.

Der Verf. hat ferner Versuche gemacht, ob das in der Färberei als Beizmittel übliche arsensaure Zinn nicht ersetzbar sei durch Zinnoxydhydrat und hat letzteres sogar vorzüglicher gefunden, da es glänzendere und weniger zu Ungleichheiten geneigte Schattirungen giebt. Es würde daher wünschenswerth sein, ein reineres und von arsensaurem Natron freies zinnsaures Natron statt des bisherigen in den Handel zu bringen.

XLV.

Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Dr. G. Jenzsch hat (Pogg. Ann. XCVI, pag. 139) das nach Vorschrift der Preussischen *Pharmacop.* (VI. Auflage) dargestellte *Ferrum phosphoricum oxydulatum* untersucht, welches ein feines bläulich-graues Pulver darstellt.

Ein Theil der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde geglüht und das Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen, ein anderer Theil mit der vierfachen Menge $\dot{N}a\ddot{C}$ lange Zeit geschmolzen und mit Wasser ausgelaugt, in der Lösung die $\ddot{\dot{P}}$ an Ammoniak und Magnesia gebunden und das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst und wie gewöhnlich gefällt. Die Bestimmung des Eisenoxyds neben dem Oxydul geschah mittelst Kupfer in einer besonderen Probe.

Die Analysen ergaben in 100 Th.:

	a. ohne Wasser.		b.	Mittel.	Sauerst.
$\ddot{\dot{P}}$	29,14	38,26	37,36	28,36	mit 15,90
$\ddot{\dot{F}}e$	36,79	48,31	47,59	35,97	10,78
$\dot{F}e$	10,23	13,43	15,05	10,68	2,37
$\dot{H}$	24,99			24,99	22,21

Der Vivianit hat nach Rammelsberg das Sauerstoffverhältniss $\ddot{\dot{P}} : \ddot{\dot{F}}e : \dot{F}e : \dot{H} = 40 : 9 : 18 : 56$ oder nach dem Verf. $40 : 9 : 18 : 61$. Da derselbe mit der Kobaltblüthe ($\dot{C}o_3\ddot{\dot{A}}s + 8\dot{H}$) isomorph ist, so kann man annehmen, dass er aus einer entsprechenden Verbindung, $\dot{F}e_3\ddot{\dot{P}} + 8\dot{H}$, entstanden sei, indem sich in letzterer $^1/_4$ des $\dot{F}e$ zu $\ddot{\dot{F}}e$ oxydirte und für jedes aufgenommene Atom Sauerstoff 1 At. Wasser austrat. Die Formel des Vivianits wird demnach

$$6.(\dot{F}e_3\ddot{\dot{P}} + 8\dot{H}) + (\ddot{\dot{F}}e_3\ddot{\dot{P}}_2 + 13\dot{H}).$$

Ausser den beiden genannten blauen giebt es noch eine weisse Verbindung von $\ddot{\dot{P}}$, $\dot{F}e$, $\ddot{\dot{F}}e$ und $\dot{H}$, die sich in

kleinen deutlichen Krystallen unter einem blaugrünen Niederschlag findet, wenn zu einer mit Eisenoxydsalz vermischten Eisenvitriollösung phosphorsaures Natron gesetzt wird.

Eine Verbindung von $\ddot{\dot{P}}$, $\dot{F}e$, $\dddot{\dot{F}}e$, $\dot{H}$ und NH_3 bildet sich, wenn die vorige Mischung mit einem grossen Ueberschuss an Ammoniak versetzt wird.

Die weissen Krystalle von $\ddot{\dot{P}}$, $\dot{F}e$, $\dddot{\dot{F}}e$ und $\dot{H}$ bilden sich nicht, wenn man eine völlig oxydfreie Eisenvitriollösung mit phosphorsaurem Natron unter Abschluss der Luft versetzt und Monate lang stehen lässt. Auch in einer mit phosphorsaurem Natron versetzten Eisenoxydlösung verwandelte sich der weisse Niederschlag nach langem Aufbewahren nicht in Krystalle. Giesst man aber beide Flüssigkeiten zusammen, so bilden sich sowohl die erwähnten weissen Krystalle, als auch kleine blaue krystallinische Parthieen, die theilweis grün werden.

LXVI.

Ueber Legirungen.

In der Voraussetzung, dass die bekannten Legirungen verschiedener Metalle meistens einen Ueberschuss des einen oder andern Bestandtheils über das stöchiometrische Verhältniss enthalten und dass von diesem Ueberschuss manche der ungünstigen Eigenschaften der Legirungen abhängen, haben F. Cr. Calvert und R. Johnson (Phil. Magaz. Vol. X. No. 66, p. 240) Legirungen in bestimmten Proportionen darzustellen versucht. Das Resultat dieser Versuche ist nachstehend mitgetheilt.

Eisen und Kalium.

Wenn 12 Aequiv. feiner Eisenfeilspähne und 8 Aeq. Weinstein in einem Tiegel einer hohen Temperatur aus-

gesetzt werden, so erhält man einen Regulus von der Zusammensetzung:

		Berechn. nach	
Fe	74,60	4 Fe	74,17
K	25,40	1 K	25,83

Die Legirung ist von dem Ansehen des Schmiedeeisens, kann geschweisst und geschmiedet werden, ist aber so ausnehmend hart, dass sie kaum von der Feile angegriffen wird oder von einem schweren Hammer Eindrücke erhält. An der Luft und unter Wasser oxydirt sich schnell das Eisen trotz der Anwesenheit eines elektropositiveren Metalls in so hohem Betrag von 25 p. C.

Wenn dieselben Mengen Fe und $\dot{K}\bar{T}_2$ mit etwas Kohle erhitzt werden, so bildet sich eine der vorigen ähnliche Legirung, welche aus

		Aeq.	Berechn.
Fe	81,42	6	81,16
K	18,58	1	18,84

besteht und von den Beobachtern als mit einem Ueberschuss von Eisen behaftet betrachtet wird, weil auf ihrer Oberfläche eine dünne Lage von Gusseisen sich befand, von welcher ohne Zweifel auch etwas ins Innere des Regulus gedrungen war.

Eisen und Aluminium.

Wenn 8 Aeq. Chloraluminium, 40 Aeq. Eisenfeile und 8 Aeq. Kalk bis zur Weissgluth erhitzt werden, so bildet sich eine Legirung aus:

		Berechn. nach	Aequiv.
Al	12,00	11,11	1
Fe	88,00	88,89	4

welche ausnehmend hart ist, an feuchter Luft rostet, jedoch schmied- und schweissbar ist.

Wurde zu der obigen Mischung etwas fein gepulverte Kohle gesetzt, so erhielt man im Schmiedefeuer eine ähnliche Legirung von 87,91 p. C. Eisen, aber in dem geschmolzenen Chlorcalcium fanden sich erbsen- bis steck-

nadelkopfgrosse silberweisse sehr harte und luftbeständige Kügelchen von der Zusammensetzung:

Al	24,55	entsprechend	2 Aeq.	25,00
Fe	75,45		3 „	75,00

Schwache Schwefelsäure zieht aus diesen Kügelchen das Eisen aus und hinterlässt Aluminium in Form der Kugeln. In Dämpfen von Untersalpetersäure rosten sie nicht.

Kupfer und Aluminium.

20 Aeq. Kupfer. 8 Aeq. $AlCl_3$ und 10 Aeq. Ca, innig gemengt, gaben in hoher Temperatur eine geschmolzene Masse nebst CuCl und in der Masse fanden sich kleine Kügelchen von der Zusammensetzung:

Al	8,47	entsprechend	1 Aeq.	= 8,04
Cu	91,53		5 „	= 91,96

Dieselben angegebenen Mengen von Kupfer und Chloraluminium, ohne Zusatz von Kalk erhitzt, lieferten folgende Legirung:

Al	12,82	entsprechend	1 Aeq.	12,73
Cu	87,18		3 „	87,27

(Die Verf. geben von den Eigenschaften dieser Legirung gar nichts an. Ich habe durch directes Zusammenschmelzen von Aluminium mit Kupfer eine stahlgraue sehr spröde Legirung erhalten, über welche ich später Ausführlicheres mittheilen werde. W.)

Eisen und Zink.

In den Bädern aus Zink und Zinn, die zur sogen. Galvanisirung des Eisens gebraucht werden, bildet sich fortwährend ein krystallinischer, sehr harter und leicht schmelzbarer Absatz, der aus

Fe	6,06	entsprechend	1 Aeq.	6,79
Zn	93,94		12 „	93,21

besteht, während das Bad selbst nur Spuren von Eisen enthält.

Diese auffallende Thatsache veranlasste zu einem [illegible] die Zusammensetzung eines solchen Bades, wel[illegible] Fuss breit, 10 F. lang und 3½ F. tief war und [illegible] (ungefähr 30400 Pr. Pfd.) Metallgemisch ent-

ielt, in verschiedenen Tiefen zu untersuchen. Es wurden emnach mittelst eines durch einen Zapfen verschliessaren Eisenblechrohrs aus verschiedenen Tiefen Proben er geschmolzenen Masse geschöpft und diese hatten folende Zusammensetzung:

	An d. Oberfläche.	21—24 Zoll tief.	Am Boden.
Zn	81,48	87,72	90,04
Sn	13,60	10,03	8,64
Pb	4,92	2,25	1,32

Obwohl zu dem Bad bestimmte stöchiometrische Proportionen von Zink und Zinn gewählt waren (das Blei ist nur zufällige Verunreinigung des Zinks), so hatten dennoch die Metalle disproportional sich vertheilt und zwar die schwereren sich mehr nach der Oberfläche begeben. Inzwischen sind wenigstens nach Abzug des Bleis die anderen beiden Metalle an den verschiedenen Orten in stöchiometrischen, wiewohl von einander abweichenden, Verhältnissen vorhanden, nämlich:

	An der Oberfläche.			In der Mitte.			Am Boden.		
	Gefund.	Ber. nach		Gefund.	Ber. nach		Gefund.	Ber. nach	
Sn	14,30	13,89	1 Aeq.	10,26	9,98	1 Aeq.	8,76	8,54	1 Aeq.
Zn	85,70	86,11	11 „	89,74	90,02	16 „	91,24	91,46	19 „

Dennoch dürfte es zweifelhaft erscheinen, ob man zufolge dieser Zahlen an den betreffenden Orten wirklich bestimmte Verbindungen von Zink und Zinn als vorhanden annehmen soll.

Legirungen von Kupfer, Zink, Zinn und Blei.

Um statt des Messings und der Bronze etwas wohlfeilere Legirungen zu erhalten, wählten die Verf. Zusammensetzungen mit vorherrschendem Zink, z. B. Zink, Zinn und Kupfer in bestimmten Proportionen. Es wurde erst das Zinn geschmolzen, dann das Zink (oder in andern Fällen das Zink und Blei) zugesetzt und diese Masse in das geschmolzene Kupfer gegossen, umgerührt und in Barren gegossen.

Folgendes war die Zusammensetzung einiger solcher Gussstücke, denen die gewählten Aequiv. beigefügt sind.

	I.			II.			III.		
	Aeq.	Gef.	Ber.	Aeq.	Gef.	Ber.	Aeq.	Gef.	Ber.
Zn	6	68.32	68.55	10	62.64	62,85	20	69,56	69,77
Sn	1	20.62	20.34	1	11.32	11.18	2	12,58	12,41
Cu	1	11.06	11.11	1	6.10	6.11	2	6,80	6,78
Pb	—			1	19.94	19.86	1	11,06	11,04

Andere Legirungen wurden dargestellt aus:

	1.			2.			3.		
	Aeq.	Gef.	Ber.	Aeq.	Gef.	Ber.	Aeq.	Gef.	Ber.
Cu	4	56.25	56.45	18	87.05	86.29	10	77,45	77,77
Zn	3	43.75	43.55	1	5.07	4.93	3	14,39	14,23
				Sn 1	7.88	8.78	1	8,16	8,00

No. 1 von diesen ist nach Rieffel schon in Anwendung. No. 2 erst jüngst eingeführt als eine sehr harte Legirung für Locomotivfabrikation. No. 3. übertrifft noch No. 2 in den physikalischen Eigenschaften und wird, wie die Verf. hoffen, letztere vielleicht verdrängen. Dazu mag ausserdem noch ihre chemische Beständigkeit beitragen, denn sie wird durch Schwefelsäure von 1,5 spec. Gew. gar nicht, durch Salzsäure von 1,24 spec. Gew. nur unbedeutend und noch weniger durch Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht angegriffen.

LXVII.

Zusammensetzung und Phosphorescenz des (Rhomboëdrischen) sogenannten platten schwefelsauren Kalis.

Dieses Salz, dessen Zusammensetzung und Krystallform [illegible] beschrieben hat (Ber. d. Berl. Akad. [illegible] ist bekanntlich das Nebenprodukt von der Verbindung des Kelps auf Jod. Ueber seine Zusammensetzung und Gewinnung hat jetzt Fred. Penny (Philos. [illegible] Decbr. 1855) ausführlichere [illegible] gemacht, denen wir Folgendes entnehmen:

Wenn Kelp in grossem Maassstabe verarbeitet wird, so erhält man ausser verschiedenen andern Salzen zweierlei Produkte, die vorwaltend aus schwefelsaurem Kali bestehen. Das eine von diesen ist „weiches oder körniges", das andere „plattes schwefelsaures Kali" geheissen; ersteres fällt bei dem Verdampfen der Kelp-Laugen nieder und ist ein Gemenge von $\dot{K}\dddot{S}$, $\dot{N}a\dddot{S}$, NaCl, $\dot{N}a\ddot{C}$, unlöslicher Materie, $K\ddot{C}y$ und NaJ, der Gehalt an $\dot{K}\dddot{S}$ schwankt zwischen 32 und 65 p. C. Das platte schwefelsaure Kali wird auf zweierlei Art gewonnen: entweder aus dem vorher genannten weichen oder direct aus dem Kelp. Im letztern Fall dampft man die Kelplauge bis zur Krystallisation ab, zapft sie in die Krystallisationsgefässe und entfernt nach dem ersten Anschuss die Mutterlauge, indem man frische concentrirte Lauge auf die ausgeschiedenen Krystalle fliessen lässt; dies wiederholt man so lange, bis die Krystallrinde eine hinlängliche Dicke hat.

Um aus dem weichen Sulphat das platte zu bereiten, löst man das erstere in schwacher Kelplauge oder in Wasser, bis die Lauge 44° Tw. zeigt, dampft bis zu 48 bis 50° Tw. ab und lässt krystallisiren; die Mutterlauge wird wieder mit weichem Sulphat gesättigt und hierauf von Neuem auf die erste Krystallrinde gebracht und so fort.

Das Produkt, welches man auf beiderlei Weise erhält, ist augenscheinlich unrein, man erkennt leicht darin $\dot{N}a\ddot{C}$, NaCl und unlösliche Stoffe. Aber die deutlich ausgebildeten (rhomboëdrischen) Krystalle, welche auf der Oberfläche des Krystallkuchens sitzen, sind nahezu rein.

Diese Krystalle bestehen nach dem Verf. nicht aus blossem schwefelsauren Kali in einer andern Form, wie dies Mitscherlich angiebt, sondern sie sind eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron. Der Verf. hat Produkte aus verschiedenen Fabriken und Krystalle, die durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes gewonnen waren, untersucht, und im Mittel aus 12 Analysen das Resultat erhalten, dass sie in 100 Theilen bestehen aus:

		entsprechend
$\dot{K}$	42,22	42,47
$\ddot{S}$	48,24	48,19
$\dot{N}a$	9,54 (aus dem Verlust)	9,34

nach der Formel $3\dot{K}\ddot{S}+\dot{N}a\ddot{S}$.

Dieses Doppelsalz unterscheidet sich auch in mehren Eigenschaften von denen des $\dot{K}\ddot{S}$, und zwar in folgenden: es ist viel leichter schmelzbar, die Krystalle haben bei $+15^0$ C. ein spec. Gew. = 2,6682, geschmolzen = 2,6706, während das $\dot{K}\ddot{S}$ ein spec. Gew. = 2,6438 und geschmolzen = 2,6567 hatte. 100 Theile Wasser von $103,5^0$ lösen vom Doppelsalz 40,8 Th., vom $\dot{K}\ddot{S}$ nur 29 Th.

Als das Doppelsalz umkrystallisirt wurde, erhielt der Verf. folgende Produkte nach einander:

1) $\dot{K}\ddot{S}$ mit etwas Doppelsalz,
2) Doppelsalz mit kurzen Prismen von Glaubersalz,
3) hauptsächlich Glaubersalz,
4) Doppelsalz mit aufsitzendem Glaubersalz,
5—7) Glaubersalz,
8—10) meistens Doppelsalz,
11) Glaubersalz.

Sehr bemerkenswerth ist die schon von H. Rose beobachtete Lichterscheinung bei der Krystallisation des genannten Doppelsalzes. Dieselbe tritt erst unter 38^0 C. ein und am schönsten, wenn auf Krystalle, von denen einige Stunden vorher die Mutterlauge abgegossen war, eine mässig warme Lauge gegossen wird, oder wenn auf die aus der heissen Lauge eben unter Lichtentwicklung ausgeschiedenen Krystalle eine kalte Lauge gegossen wird. Fährt man mit einem Stab von Glas, Holz oder Metall über die unter der Mutterlauge liegende Krystallmasse, so bezeichnet eine leuchtende Linie den Weg des Stabes. Zerstösst man die auf der Oberfläche oft schwimmenden Krystallkrusten, so sinken sie unter Funkensprühen unter. Taucht man die Krystalle einige Minuten in die heisse Lauge und dann in kalte, so sprüht die ganze Oberfläche Lichtfunken. Giesst man die heisse Lauge auf festes

Chlorkalium, oder auf Holz, Eisen oder Eis, so sieht man keine Funken. Auch beim Umkrystallisiren des Salzes tritt keine Lichterscheinung auf.

XLVIII.

Ueber die Löslichkeit verschiedener Metalloxyde und kohlensaurer Erden, so wie über einige Reactionen ihrer Lösungen.

Von

A. Bineau.

(Compt. rend. t. XLI, (No. 14.) 1855. p. 509.)

Silberoxyd. Wasser löst ungefähr $^1/_{3000}$ seines Gewichts. Die Lösung wird von den Haloïdsalzen und auch von Phosphaten zersetzt.

Quecksilberoxyd. Auf trocknem oder nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd löst sich in der 20—30000fachen Gewichtsmenge Wasser. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Lakmus. Wasser, welches durch Lakmus und sehr wenig einer Säure gefärbt ist, verändert seine Farbe durch Zuschütten von Quecksilberoxyd nicht; ein wenig salzhaltiges Wasser bringt aber sogleich eine intensive, alkalische Reaction darin hervor.

Bleioxyd. Anhaltend gewaschene Bleiglätte zeigte sich unlöslich, dagegen fand ich für auf nassem Wege dargestelltes Bleioxyd, dass sich $^1/_{7000}$ in einem Theil Wasser löst, ein Resultat, welches mit den von Bonsdorff erhaltenen übereinstimmt.

Auch diese verdünnte Lösung von Blei zersetzt wie die Silberoxydlösung Auflösungen von Haloïd- oder Sauerstoffsalzen, z. B. die Lösungen der phosphorsauren, chrom-

sauren, oxalsauren, kohlensauren, schwefelsauren und salpetersauren Salze unter Freiwerden des alkalischen Oxyds. In allen beobachteten Fällen habe ich aber gefunden, dass ein Aequivalent Alkali immer durch mehrere oder wenigstens durch $1^1/_2$ Aequiv. Bleioxyd ersetzt wird. Die leichte Bildung kaustischer Alkalien beim Zusammentreffen ihrer Salze mit Bleioxyd lässt vermuthen, dass von den ersteren die schützende Wirkung abhängt, welche die Alkaliverbindungen auf das Blei ausüben.

Zinkoxyd. Je nach seiner Darstellungsart ist auch dieses Oxyd, wie das Bleioxyd, in Wasser bald löslich, bald nicht. Uebrigens löst Wasser kaum $^1/_{1000000}$ seines Gewichts, doch aber eine durch Lakmus wahrnehmbare Menge.

Eisenoxydul. Eine durch Berührung von Eisen mit reinem lufthaltigen Wasser erhaltene Lösung enthielt etwa $^1/_{150000}$. Sie besass einen sehr deutlichen Eisengeschmack und zeigte gegen neutrales oder sehr wenig angesäuertes Lakmus eine alkalische Reaction. An der Luft oxydirte sie sich höher.

Magnesia. Sie steht hinsichtlich ihrer Löslichkeit noch unter dem Silber-, Blei- und Quecksilberoxyd; denn es lösen sich höchstens 1—2 Hunderttausendstel vom Gewicht des Wassers auf. Das Resultat wird durch die Gegenwart von Kohlensäure sehr modificirt.

Oxyde der alkalischen Metalle. 1 Theil Wasser löst bei 18° $^1/_{780}$ Kalk, $^1/_{1500}$ bei 100°; $^1/_{130}$ Strontian bei 20°; $^1/_{25}$ Baryt; $^2/_3$ Natron und 1 Theil Kali.

Kohlensaure Magnesia. Die basisch kohlensaure Magnesia hat eine viel geringere Löslichkeit als man bisher annahm. Nach hinlänglichem Waschen derselben lösen sich im Liter kalten oder warmen Wasser nicht mehr als 0,1 Grm. oder $^1/_{10000}$ der Verbindung. Wahrscheinlich hat vorhandene Kohlensäure die früheren Bestimmungen unrichtig gemacht.

Die wässrige Lösung der basisch-kohlensauren Magnesia hat viele Eigenschaften mit der der Alkalien gemein.

Kohlensaurer Kalk. Diese Verbindung besitzt fast gleiche Löslichkeit in kaltem oder warmem oder gewöhn-

nem Wasser, in welchem das darin enthaltene saure z durch anhaltendes Kochen zersetzt worden war. Die öste Menge betrug 2—3 Hunderttausendstel. Ein Re- tat, welches auch Peligot fand.

Kohlensaurer Strontian und Baryt. Wasser löst ungefähr Hunderttausendstel des ersteren und 4 Hunderttausendstel s zweiten auf.

XLIX.

Ueber Kieselsäurehydrat, erhalten durch Zersetzung des kieselsauren Natrons aus Kattundruckereien.

Von

E. M. Plessy.

(Compt. rend. t. XLI. 1855, (No. 16.) p. 599.)

Die bedeutende Anwendung, welche das kieselsaure atron zum Entschälen der Seide in der Praxis gefunden, hien mir eine Untersuchung seiner Zersetzungsprodukte, amentlich durch Säuren und insbesondere durch Essig- ure nöthig zu machen.

Das kieselsaure Natron, welches ich zu nachfolgenden ersuchen anwendete, hatte 20° Baumé und war aus der abrik von Kestner bezogen. Beim Mischen desselben it käuflicher Essigsäure von 8° B. beobachtet man Fol- ndes:

Giesst man die Säure in das Silicat, so bildet sich ne trübe Gallerte, welche durch einen Ueberschuss der ure nicht wieder gelöst wird. Giesst man dagegen das licat in die Essigsäure (10 Vol. auf 6 Vol.), so bildet ch nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach einigen unden wird die Mischung fest und die entstandene opal- nliche Gallerte nimmt die Gestalt des Gefässes an. 'endet man als solches einen Trichter aus Gutta-Percha

an, so kann man den Konus durch gelindes Pressen unter warmem Wasser leicht losmachen und ihn in seiner Gestalt erhalten.

Dieser Kuchen wird auf ein Sieb gebracht und während 6 Wochen bis 2 Monaten unter Wasser in einem Topfe gelassen, während das Wasser von Zeit zu Zeit erneuert wird. Nach dieser Zeit wird das Sieb sammt Inhalt an einen warmen Ort gestellt, z. B. in die Nähe eines Dampfkessels und die Austrocknung an der Luft vollendet. Vor dem Austrocknen fühlt sich die Masse schmierig an, hat muschligen Bruch und unterscheidet sich darin von den animalischen und thierischen Gallerten. Nach dem Trocknen unter den beschriebenen Umständen hat sich ihr Volumen bedeutend verringert, sie hat das Ansehen einer durchsichtigen glasigen Masse und ist so hart, dass sie selbst das Glas ritzt. Doch schon die Anwendung schwacher Hitze zeigt, dass die Masse ein Glas mit Wasser als Basis ist. Diese Thatsache und mehre andere ihrer physikalischen Eigenschaften sind von der Kieselsäure bisher nicht bekannt gewesen.

Wirft man dieses Glas auf etwas Wasser, so decrepitirt es öfters mit Geräusch und es werden die Stücken sogar fortgeschleudert; doch bemerkte ich diese Eigenschaft nicht an allen von mir dargestellten Proben des Hydrats. Besonders zeigen solche Stücke dies Verhalten, welche einige Blasen eines comprimirten Gases (Kohlensäure) und vielleicht etwas essigsaures Natron eingeschlossen enthalten.

Dem Sonnenlichte ausgesetzt, verliert das Hydrat seine Durchsichtigkeit, wird von der Oberfläche gegen das Centrum hin opalähnlich und entglast sich gewissermassen, indem es eine ähnliche Veränderung erleidet, wie die arsenige Säure; erlangt aber an der Luft während der Nacht seine Durchsichtigkeit wieder.

Die Ursache dieser Erscheinung, welche immer wieder holt werden kann, ist nur in der Erwärmung durch die Sonnenstrahlen zu suchen, denn wird das glasige Hydrat in einer Glasröhre luftdicht eingeschlossen dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geschieht die Veränderung nicht

mehr. Es sammeln sich an den innern Wänden der Röhre Wassertropfen und die Kieselsäure bleibt durchsichtig. Die Feuchtigkeit der Luft verhindert, dass die Entwässerung den Grad erreichen kann, bei welcher die Kieselsäure sich entglast, andererseits erfolgt die Entglasung in reiner Luft von 35—40° im Dunkeln.

Die warmer Luft ausgesetzt gewesene Substanz nimmt in gewöhnlicher Temperatur das verlorne Wasser wieder auf, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in einer Flasche einige Stücke der Substanz einschliesst und die Flasche dann den Sonnenstrahlen aussetzt. Die Flasche beschlägt mit Wasser, welches während der Nacht wieder verschwindet. Andererseits wenn man die opalähnlich gewordene Substanz in eine trockene Röhre einschliesst, so erlangt diese bei abgehaltener Luft ihre Durchsichtigkeit nicht wieder.

Ich glaube, dass man sich mit Vortheil dieser Methode der Darstellung von Kieselsäurehydrat, statt der bisher gebräuchlichen Zersetzung des Mesotyp durch Chlorwasserstoffsäure, bedienen kann.

Die künstliche Erzeugung der natürlichen Kieselsäure hydrate, wie Opal, Resinit, scheint mittelst des glasigen Hydrats zu gelingen, denn ich habe bei meinen Versuchen Produkte erhalten, welche mit Gummi verwechselt werden konnten.

Durch Mischen der Kieselsäuregallerte mit Mineralfarben, wie Uranoxyd, Cassius'scher Purpur, metallisches Gold, erhielt ich Gläser, welche namentlich nach dem Brennen erhöhten Glanz zeigten, durch schnellen Wasserverlust aber rissig wurden.

Durch Erhitzen des glasigen, von allen fremden Oxyden freien Hydrats über einer Lampe mit doppeltem Luftzuge erhält man einen opalähnlichen Quarz in kleinen rissigen Fragmenten, ohne Spur von Krystallisation; während die aus ihrer Verbindung mit einer Säure getrennte Kieselsäure krystallinisch erhalten wird. Daubrée erhielt in der That durch Zersetzung des Chlorsiliciums eine dem Quarz ähnliche Kieselsäure und de Senarmont durch Erhitzen einer in einem Gefäss verschlossenen Auflösung

von Kieselsäure in Chlorwasserstoff- oder Kohlensäure b erhöhter Temperatur eine krystallinisch-sandige Au scheidung.

Ich habe den Wasserverlust des an der Luft so w des bei 100° getrockneten glasigen Hydrats bestimmt un dabei veränderliche Zahlen gefunden, entgegen den vo Doveri gefundenen Resultaten für ein Hydrat, das durc Zersetzung eines alkalischen Silicates mit Säure dargestel worden war.

Für das an der Luft getrocknete Hydrat fand ich:

23, 33, 35, 32 p. C. Verlust;

für solches bei 100° getrocknete:

13, 9,5, 5 p. C.

Diese letzte Zahl stimmt mit der für den gewöhnliche ungarischen Opal überein, ich erhielt sie durch 4stündige Trocknen des Hydrats bei 100°.

Schon bei einem Gehalte von 35 p. C. Wasser hat di Substanz das Ansehen des Glases. Diese Zahl bezeichne den Punkt, wo die Entglasung der Kieselsäure durc Wasser begann. Es zeigt sich hier eine gewisse Analogi zwischen dem glasigen Hydrate und dem gewöhnliche Glase, das sich mit einer gewissen Menge Base bilde und durch eine grössere Menge derselben in alkalische Silicat umgebildet wird.

L.

Ueber die Zersetzung einiger Körper unte dem Einflusse der katalytischen Kraft.

Von

Thenard, Vater u. Sohn.

(Compt. rend. t. XLI, (No. 9.) 1855. pag. 341.)

Die bekannte Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyc sich in Berührung mit gewissen Körpern, wie z. B. n

lvern der weniger oxydablen Metalle bei gewöhnlicher mperatur zu zersetzen unter Freiwerdung eines Aequilents Sauerstoff und Zurücklassung von gewöhnlichem asser, ohne dass dabei das Metall die geringste Menge as aufnimmt, schien uns so wichtig, dass wir eine Unterchung über die zur Hervorbringung analoger Erscheinngen geeigneten Körper seit Jahren begonnen haben.

Wir stellten uns die Frage: Welche Körper veranssen in ihrer Mischung mit einem Körper, aus dem sich ittelst Wärme Gas entwickelt, eine leichtere Entwicklung es letztern, ohne dass sie dabei die geringste Menge des ases absorbiren oder Veränderungen dabei erleiden, also anz so wirken, wie die weniger oxydablen Metalle auf as Wasserstoffsuperoxyd.

Die dabei angewendeten Körper müssen von der rössten Reinheit sein, ausserdem sind noch folgende unkte bei Ausführung der Versuche zu berücksichtigen:

1) Genau bekanntes Gewicht des Körpers, aus dem ich das Gas entwickelt, gewöhnlich wendeten wir $1^1/_2$ is 4 Grm. desselben an.

2) Inniges Mischen mit einem gleichen Gewichte des ie Gasentwicklung erleichternden Körpers.

3) Füllen des Gemisches in eine fingerdicke Glasöhre, welche durch eine gebogene Röhre mit dem, mitelst Quecksilber abgesperrten, graduirten Cylinder verunden ist.

4) Oel- oder Metallbad, um der Glasröhre mit der ischung jede beliebige Temperatur geben zu können.

5) Messen der Temperatur im Oelbade mittelst eines uecksilberthermometers, im Metallbade durch ein Luftermometer.

6) Bewegen des Bades von Zeit zu Zeit, damit die emperatur überall die gleiche sei.

7) Ein Apparat, in welchem wenigstens 12 Versuche uf einmal gemacht werden können.

8) In einer der 12 Röhren den zum Versuch dienenen Körper zur Vergleichung allein zu füllen, um die Reultate, welche er bei verschiedenen Temperaturen giebt it denen der Mischung vergleichen zu können.

Nachdem diese Bedingungen alle erfüllt sind, erhitzt man das Bad langsam und beobachtet mit Sorgfalt das Thermometer. Es ist leicht zu beobachten, bei welchem Grade die Gasentwicklung beginnt und dem sehr veränderlichen Gang der Erscheinung bei der sich erhöhenden Temperatur zu folgen.

Oefters ist der Versuch schon unter einer Temperatur von 300° beendigt, manchmal aber erst bei angehender Rothglühhitze. Nach Beendigung des Versuchs ist sowohl der Rückstand, als das Gas zu untersuchen.

Wir haben auf diese Weise folgende Körper untersucht: Metallsuperoxyde, einige Metalloxyde; die wichtigsten chlorsauren, überchlorsauren, brom- und jodsauren Salze, so wie einige salpetersaure und schwefelsaure Verbindungen.

Die meisten sind einzeln der Einwirkung folgender 17 Körper unterworfen worden.

Zwei Metalle: Silber und Platin. Viele der andern Metalle, wie Gold, Iridium, Palladium, haben ohne Zweifel dieselbe Eigenschaft.

Zehn Oxyde: Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Wismuth-, Zinn-, Mangan-, Eisen- und Zinkoxyd.

Viele der andern Oxyde geben gewiss dieselben Resultate.

Endlich suchten wir noch die Wirkung folgender 5 Körper kennen zu lernen: schwefelsaures Bleioxyd, chromsaures Bleioxyd, chromsaures Silberoxyd, Fluorcalcium und Bimsstein.

Die Zahl unserer Versuche beträgt also mehr als 300.

Immer, oder fast immer, fand eine deutliche Einwirkung statt, so dass das Gemenge häufig schon über 100° früher Gas entwickelte, als die Probesubstanz.

LI.

Ueber die Bedeutung des Kochsalzes in der Agrikultur.

Die in den letzten Jahren weit ausgedehnte Anwendung und die vielfach gepriesenen Wirkungen des Kochsalzes in der Agrikultur haben A. Beauchamp Northcote veranlasst, Versuche anzustellen, welche er (Phil. Magaz. Vol. X. No. 65, p. 179) mittheilt.

Da man die wohlthätige Wirkung des Kochsalzes hauptsächlich in seinem Vermögen der Fixirung von Ammoniaksalzen zu finden meinte und es darum oft auf Düngerhaufen streute oder mit Guano vermischte, so hat der Verf. seine Versuche nur auf diesen Punkt gerichtet. Dass das Salz die Entweichung des Ammoniaks aus Guano sehr verzögere und theilweis verhindere, davon hatten directe Versuche von Prideaux und Barral Zeugniss abgelegt.

Da das in der Natur auftretende Ammoniak augenscheinlich immer als kohlensaures zu betrachten ist, so stellte der Verf. seine Versuche mit diesem Salz an und zwar mit einer Lösung des käuflichen (anderthalb) kohlensauren Ammoniaks, welche 4,3 p. C. $\dot{N}H_4$ enthielt. Es wurden die Proben des zu untersuchenden Salzes mit ein wenig der ammoniakalischen Lösung (bis zu 0,15—0,04 Grain $\dot{N}H_4$) geschüttelt, bis in die Flasche gehaltenes Lakmuspapier Bläuung zeigte. Dann wurde ein wenig Wasser zugesetzt und nach dem Umschütteln gesehen, ob fernerhin Lakmuspapier gebläut wurde. Es zeigte sich dabei, dass der lösliche Antheil des Kochsalzes die Ammoniak absorbirenden Bestandtheile enthielt. Da nun aber das gewöhnliche Salz, wie es in der Agrikultur angewendet wird und auch dem Verf. diente, nicht reines NaCl ist, so mussten die Gemengtheile ermittelt werden und diese bestanden aus $\dot{C}a\ddot{S}$, $\dot{N}a\ddot{S}$, $\dot{M}g\ddot{S}$, $\dot{C}a\ddot{C}$, $\dot{M}g\ddot{C}$, $\ddot{F}e$, $\ddot{S}i$, $\ddot{A}l$ und organischer Materie in verschiedenen Gewichtsver-

hältnissen bei verschiedenen Kochsalzsorten. Es entstand also die Frage, welche von diesen Beimengungen haben Einfluss auf die Absorption des Ammoniaks und in welchem Belang?

Das reine Chlornatrium verhielt sich so:

100 Grm. einer gesättigten Lösung absorbirten:

0,0324	Grm.	$\dot{N}H_4$
0,0233	„	„
0,0292	„	„
Mittel 0,0283	„	„

also 100 Grm. festes NaCl absorbiren im Mittel 0,1066 Grm. $\dot{N}H_4$ oder genauer, wenn die absorbirende Kraft des Wassers der gesättigten Lösung in Abrechnung gebracht wird, nur 0,0893 Grm.

Aber die gesättigten Lösungen des käuflichen Kochsalzes absorbirten viel mehr Ammoniak als das reine NaCl und daher musste von den beigemengten Salzen Wirkung ausgeübt werden. Unter diesen war allein der schwefelsaure Kalk als wirksam anzusehen. Denn wenn man nach dem Gehalt einer Lösung an Kochsalz und $\dot{C}a\ddot{S}$ die Absorption von Ammoniak berechnet, ausgehend von den obigen Thatsachen für Kochsalz und von der Voraussetzung, dass 1 Aeq. $\dot{C}a\ddot{S}$ 1 Aeq. $\dot{N}H_4$ bindet, so erhält man ungefähr dieselben Zahlen, welche der Versuch mit solchem unreinen Kochsalz angiebt. Es ist dabei nur diejenige Menge $\dot{C}a\ddot{S}$ wirksam, welche sich eben in Lösung befindet und aus der quantitativen Analyse eines Kochsalzes überhaupt ergiebt sich demnach nicht die absorbirende Kraft, sondern aus der Zusammensetzung der zeitigen Lösung. In einer solchen sind die wesentlichen Absorptionsfactoren das Kochsalz und der Gyps und die übrigen noch vorhandenen Salze, wie $\dot{N}a\ddot{S}$ und $\dot{M}g\ddot{S}$ können in ihrem Absorptionsvermögen gleich dem Kochsalz gesetzt werden.

Bei seinen Versuchen hat der Verf. zugleich beobachtet, dass einige Zeit nach der Absorption eine Gegenwirkung einzutreten pflegt, indem dann das Lakmuspapier wieder gebläut wird. Es kann also das Kochsalz mit den ihm beigemengten Salzen als Ansammler des Ammoniaks

für eine Zeit lang dienen, aber wie lange, das ist fraglich, vielleicht jedenfalls lange genug für Agrikulturzwecke, wenn die jungen Pflanzen bereit sind, das frei werdende Ammoniak in sich aufzunehmen.

Diese Gegenwirkung schreibt der Verf. der Löslichkeit des $\dot{C}a\ddot{C}$ in jener Flüssigkeit zu, in der er sich bildete, sobald das $\dot{N}H_4\ddot{C}$ den $\dot{C}a\ddot{S}$ zersetzte. Und zwar ist $\dot{C}a\ddot{C}$ nicht blos durch überschüssige $\ddot{C}$ in Lösung erhalten, sondern der Verf. hat sich durch directe Versuche überzeugt, dass $\dot{C}a\ddot{C}$ sowohl im Ausscheidungsmoment als auch sonst in gesättigter Kochsalzlösung zu $^1/_{5649}$ löslich ist, selbst wenn die Lösung keine Spur Kohlensäure enthält. Am augenscheinlichsten zeigt sich dies, wenn man aus einer Kochsalzlösung frisch den $\dot{C}a\ddot{C}$ bereitet, indem man Lösungen von CaCl und $\dot{N}a\ddot{C}$ vermischt. Beim Umschütteln löst die Kochsalzlösung leicht den entstandenen Niederschlag auf und sie kann gekocht werden, ohne dass sich der $\dot{C}a\ddot{C}$ ausscheidet; setzt man aber der kochenden Flüssigkeit Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak zu, so fällt der $\dot{C}a\ddot{C}$ nieder. Die letztere Reaction scheint anzudeuten, dass in der Flüssigkeit CaCl und $\dot{N}a\ddot{C}$ entstanden und unzersetzt neben einander bestehen können in der überschüssigen Kochsalzlösung, bis durch das hinzugefügte $\dot{N}H_4\ddot{C}$ das CaCl erst zersetzt wird.

(Bei den bis jetzt bekannten Gesetzen der Verwandtschaftskraft ist es schwer anzunehmen, dass $\dot{N}a\ddot{C}$ und CaCl ohne Zersetzung sollten neben einander bestehen können und es scheint das eben beschriebene Phänomen leichter durch die Veränderung des Lösungsmittels erklärlich; vorausgesetzt nämlich, dass Kochsalzlösung von bestimmter Concentration ein Lösungsmittel für $\dot{C}a\ddot{C}$ ist, so wird eine Veränderung dieses Mittels, z. B. durch Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak, eine Veränderung der Löslichkeit nach sich ziehen.

Das Beispiel, welches der Verf. zu seinen Gunsten anführt, beweist nicht was es soll, denn wenn in dem

Quellwasser von Worcestershire durch ammoniakalische Chlorcalciumlösung nur ein viel unbedeutenderer Niederschlag von $\dot{C}a\ddot{C}$ entstand, als der Verf. erwartet hatte, und nachher sich viel Gypskrystalle ausschieden, so beweist dies eben nur, dass das gleichzeitig vorhandene $\dot{N}a\ddot{\ddot{S}}$ mit dem CaCl und $\dot{N}H_4$ sich in NH_4Cl und $\dot{C}a\ddot{\ddot{S}}$ umgesetzt hat und der Gyps zufolge seiner Löslichkeit erst allmählich krystallisirte. Die Annahme, dass zuerst aus dem CaCl und der anwesenden Kohlensäure sich $\dot{C}a\ddot{C}$ gebildet, welcher durch das reichlich vorhandene Kochsalz gelöst geblieben und erst später sich mit dem $\dot{N}a\ddot{\ddot{S}}$ in $\dot{C}a\ddot{\ddot{S}}$ und $\dot{N}a\ddot{C}$ zersetzt habe, wäre nur dann gerechtfertigt, wenn der Verf. nachher noch mehr dem Mineralwasser angehörige $\ddot{C}$ gefunden hätte, die nicht mit in den ersten Niederschlag von $\dot{C}a\ddot{C}$ übergegangen war. D. Red.)

LII.

Ueber einige zuckerartige Substanzen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 10.) p 392.)

I. *Melitose.* Bekanntlich hat Johnston im Jahre 1843 in der australischen Manna (*manne d'Eucalyptus*) einen krystallisirbaren Stoff aufgefunden, für den er die Formel der Glucose $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$ aufgestellt hat. Er giebt nun folgende Reactionen dieses Körpers an. Erhitzt verliert er 2 HO und selbst noch mehr; er wird gefällt durch Baryt und ammoniakalische Lösung von essigsaurem Bleioxyd.

Bei Gelegenheit der Industrieausstellung erhielt ich eine Quantität der australischen Manna und machte mit dem daraus erhaltenen krystallisirbaren Stoff einige Versuche. Die Hauptresultate sind folgende:

a) Der krystallisirbare Stoff, den ich Melitose nenne, zeigt die meisten Reactionen des Rohrzuckers.

b) Derselbe besteht, nach dem Verhalten bei der Zersetzung zu urtheilen, aus gleichen Aequivalenten zweier isomerer Verbindungen, deren eine gährungsfähig ist, während die andere, nicht gährungsfähige sich in ihren Eigenschaften an das Sorbin anreiht.

Die durch Behandeln der australischen Manna mit Wasser erhaltene Melitose krystallirirt in sehr dünnen, verwebten Nadeln. Ihre Löslichkeit kommt mit der des Mannits überein. Ihr Geschmack ist sehr schwach süss.

Die wässrige Lösung derselben dreht die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha]j = +88^0$: ihr Drehungsvermögen ist also fast $^1/_4$ stärker, als das des Rohrzuckers.

Krystallisirte Melitose hat die Formel:

$$C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO.$$

Bei 100° erleidet sie eine Halbschmelzung und verliert 2HO. Bei 130° verliert sie eine neue Quantität Wasser, gleichzeitig färbt sie sich aber gelblich und zersetzt sich. Gleiche Resultate erhielt Johnston.

Stärker erhitzt färbt sich die Melitose, entwickelt Caramelgeruch, verkohlt und verbrennt endlich ohne Rückstand.

Zwei Stunden bei 100° mit rauchender Chlorwasserstoffsäure behandelt, bildet sich daraus eine schwarze, unlösliche Substanz.

Einige Stunden mit Baryt bis 100° erhitzt, färbt sie sich nicht und behält ihre charakteristischen Eigenschaften.

Sie reducirt das weinsaure Kali-Kupfer nicht, auch nach Behandlung mit Baryt nicht; reducirt aber dasselbe reichlich, wenn sie zuvor mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure gekocht worden ist.

Die auf diese Weise durch Schwefelsäure modificirte Substanz hat ein fast um $^1/_3$ vermindertes Drehungsvermögen, verhält sich sonst wie eine nicht krystallisirbare Zuckerart.

Die ursprüngliche Melitose sowohl, als die bei 100° durch Baryt, oder die durch Schwefelsäure veränderte,

kommt bei gelinder Wärme durch Bierhefe in Gährung unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure.

Alle diese Reactionen sind so übereinstimmend mit denen des Rohrzuckers, dass es schwer sein wird, beide in Auflösung nebeneinander nachzuweisen.

Bei der Gährung lieferten 100 Th. Melitose ($C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$) 22,2 Gewichtstheile Kohlensäure.

100 Th. Glucose ($C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$) lieferten 44,5 Th. Kohlensäure.

Melitose lieferte also genau halb so viel Kohlensäure wie Glucose. Nach der Gährung einer Auflösung von Melitose enthielt dieselbe einen eigenthümlichen zuckerähnlichen Stoff, den ich *Eucalyn* nennen will. Die Menge desselben betrug die Hälfte der angewendeten Gewichtsmenge der Melitose.

Das Eucalyn ist nicht gährungsfähig, wird dies auch nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure.

Es ist eine syrupähnliche Zuckerart, welche die Polarisationsebene nach rechts dreht ($[\alpha]j = +50^0$ ungefähr), wird bei 100^0 durch concentrirte Schwefelsäure und rauchende Chlorwasserstoffsäure zerstört, durch Einwirkung von Baryt bei 100^0 stark gebräunt. Es reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali und wird bei 200^0 in eine schwarze, unlösliche Substanz umgewandelt, während es sich schon bei 110^0 bräunt.

Das bei 100^0 getrocknete Eucalyn hat die Formel:

$$C_{12}H_{12}O_{12},$$

im Vacuo bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet besteht es aus $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$.

Diese Substanz schliesst sich offenbar hinsichtlich ihrer Reactionen dem damit isomeren und krystallisirbaren Sorbin von Pelouze an.

Die Bildung des Eucalyn in den erwähnten Fällen kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$\underbrace{2C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Melitose.}} = 4CO_2 + C_4H_6O_2 + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Eucalyn.}}$$

Nach dieser Gleichung geben 100 Th. Melitose ($C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$) 22,3 Th. Kohlensäure und 50 Th. Eucalyn

$$(C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO).$$

Der directe Versuch gab für 100 Th. Melitose 21,5 Th. Kohlensäure und 51 Th. Eucalyn.

Die Melitose kann also betrachtet werden als eine Verbindung aus gleichen Aequivalenten zweier isomerer Verbindungen, von welchen die eine nicht gährungsfähig ist. Durch die Wirkung der Hefe werden beide getrennt, die eine zerstört, während die andere unverändert bleibt, aber Eigenschaften erhält, welche sie in der Verbindung mit der andern nicht besass, wie z. B. die Veränderung durch Baryt und die Reduction des weinsauren Kupferoxyd-Kalis. Die Wirkung der Schwefelsäure ist eine ähnliche, wahrscheinlich werden auch durch sie beide Bestandtheile getrennt und modificirt, doch konnte ich diese Vermuthung nicht beweisen, indem es mir nicht gelang, beide Bestandtheile zu isoliren. Ich fand aber, dass die durch Schwefelsäure veränderte Melitose dieselbe Menge Kupferoxydul ausscheidet, als ein gleiches Gewicht Eucalyn.

Dies nähert die Melitose dem Rohrzucker, mit dem sie wie gesagt hinsichtlich der Reactionen und der Constitution grosse Aehnlichkeit zeigt. Es scheint auch, dass der mit Säuren behandelte Rohrzucker keine homogene und bestimmte Substanz sei. Nach den Beobachtungen von Dubrunfaut und von Soubeiran kann so veränderter Zucker durch Krystallisation in krystallisirende, rechtsdrehende Glucose und in linksdrehenden nicht krystallisirbaren Zucker getrennt werden. Die alkoholische wie die Milchsäure-Gährung verändern fortschreitend die verschiedenen Elemente des umgewandelten Zuckers und scheinen die Complexität des Produkts zu beweisen. Man könnte annehmen, dass diese verschiedenen Produkte im Rohrzucker verbunden praeexistirten.

Eine ähnliche, aber leichter bestimmbare Constitution scheint mir die Melitose zu haben.

II. *Pinit.* Durch den französischen Consul, Boursier de la Rivière in Californien habe ich eine zuckerähnliche Substanz erhalten, welche von *Pinus lambertiana* abstammt. Diese Substanz bildet feste Ausschwitzungen, welche in halbkuglichen Höhlungen, am Fusse der Bäume

mit Hülfe von Feuer hervorgebracht werden. Die Indianer essen dieselbe.

Durch Behandlung der kleinen rundlichen Massen, welche von schwärzlicher Farbe sind, mit Wasser habe ich daraus einen krystallisirbaren Stoff ausziehen können, welchen ich Pinit nenne.

Der Pinit krystallisirt in halbkuglichen, weissen, strahligen Massen, welche sehr hart sind, unter den Zähnen knirschen und stark an den Wänden des Krystallisationsgefässes adhäriren.

Sein Geschmack ist fast ebenso wie der des Candiszuckers.

Er ist sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem und etwas löslich in gewöhnlichem kochenden Alkohol. Sein spec. Gew. = 1,52,

Er dreht die Polarisationsebene nach rechts. Sein Rotationsvermögen auf die Uebergangsfarbe bezogen ist $[\alpha]j = +58{,}6^0$.

Der Pinit ist nicht gährungsfähig und reducirt auch nach der Behandlung mit Schwefelsäure kein Kupfer.
Die Analysen des Pinit ergaben die Formel $C_{12}H_{12}O_{10}$. Essigsaures Bleioxyd-Ammoniak fällt daraus eine Verbindung $C_{12}H_{12}O_{10}, 4PbO$. Er ist isomer mit Quercit, von welchem er sich durch Krystallform, süsseren Geschmack und grössere Löslichkeit unterscheidet.

Wegen seiner Zusammensetzung, Beständigkeit und seinen Reactionen gehört der Pinit also zu den nichtgährungsfähigen Zuckerarten, welche reicher an Wasserstoff sind als die Kohlehydrate.

III. *Zuckerart der Ceder-Arten.* Aus gewissen Ceder-Arten habe ich eine Zuckerart ausgezogen, welche hinsichtlich ihrer Krystallisation, Zusammensetzung und Löslichkeit in Wasser und Alkohol mit dem Mannit völlig übereinstimmt.

LIII.

Ueber neutrale Verbindungen der zuckerartigen Substanzen mit Säuren.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. XLI, 1855. (N. 12.) p. 452.)

Viele der sauerstoffreichsten vegetabilischen Stoffe bilden mit Säuren Verbindungen. Hierher gehören Salicin, Populin, Tannin etc., von denen aber bis jetzt keine auf synthetischem Wege dargestellt worden ist. Im Nachfolgenden werde ich zeigen, wie die in den Pflanzen enthaltenen verschiedenen zuckerartigen Substanzen die grösste Analogie mit Glycerin zeigen, und wie diese Zuckerarten sich in derselben Weise wie Glycerin zu neutralen Körpern mit Säuren verbinden können, welche auffallende Uebereinstimmung in ihren Reactionen mit den neutralen Fetten zeigen. Sie können auch auf dieselbe Weise dargestellt und gereinigt werden.

I. Mannit: $C_{12}H_{14}O_{12} = 2C_6H_7O_6 = 2(C_6H_6O_5, HO)$.

Wasserfreier Mannit $= C_{12}H_{12}O_{10} = 2C_6H_6O_5$

Letztere Substanz erhält man 1. durch Zersetzung der Mannitverbindungen mittelst Säuren und Alkalien, 2. durch Erhitzen des Mannits bis 200° und 3. durch Erhitzen des bei 100° getrockneten Mannits mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

Wasserfreier Mannit ist eine syrupähnliche, süssschmeckende Substanz, welche in Wasser und absolutem Alkohol löslich ist und bei längerem Aussetzen an die Luft wieder zu gewöhnlichem Mannit wird.

Essigsaurer Mannit
$$\begin{cases} C_{10}H_8O_7 = C_4H_4O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO \\ C_{20}H_{16}O_{14} = 2C_4H_4O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO \end{cases}$$

ist eine flüssige, bitterschmeckende Substanz, welche, wie die folgenden, zwischen 200 und 250° erhalten wurde.

Buttersaurer Mannit
$C_{14}H_{12}O_7 = C_8H_8O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
$C_{28}H_{24}O_{14} = 2C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Zweifach buttersaurer Mannit
$C_{22}H_{18}O_9 = 2C_8H_8O_4 + C_6H_6O_5 - 4HO$
$C_{44}H_{36}O_{18} = 4C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 8HO$

Palmitinsaurer Mannit
$C_{38}H_{36}O_7 = C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
$C_{76}H_{72}O_{14} = 2C_{32}H_{32}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Aehnlich dem Palmitin.

Zweif. stearinsaurer Mannit
$C_{78}H_{76}O_{11} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
$C_{156}H_{152}O_{22} = 4C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Aehnlich dem Stearin.

Dreif. stearinsaurerMannit
$C_{114}H_{108}O_{11} = 3C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_6O_5 - 6HO$
$C_{228}H_{216}O_{22} = 6C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 12HO$

Oleïnsaurer Mannit
$C_{42}H_{38}O_4 = C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
$C_{84}H_{76}O_{14} = 2C_{36}H_{34}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Wachsähnliche Substanz, leicht schmelzbar zu einer zähen Flüssigkeit.

Benzoësaurer Mannit
$C_{20}H_{10}O_7 = C_{14}H_6O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
$C_{40}H_{20}O_{14} = 2C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Aehnlich dem Benzoïcin.

Dreif. benzoësaurer Mannit
$C_{48}H_{18}O_{11} = 3C_{14}H_6O_4 + C_6H_6O_5 - 6HO$
$C_{96}H_{36}O_{22} = 6C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 12HO$

Chlorwasserstoffsaurer Mannit durch Einwirkung von rauchender Chlorwasserstoffsäure bei 100° auf Mannit erhalten.

Aethylmannit
$C_{10}H_{10}O_5 = C_4H_6O_2 + C_6H_6O_5 - 2HO$
$C_{20}H_{20}O_{10} = 2C_4H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Durch Einwirkung von Mannit und Kali auf bromwasserstoffsaures Aethyloxyd erhalten.

II. Dulcin: $C_{12}H_{14}O_{12} = 2C_6H_7O_6 = 2(C_6H_6O_5, HO)$.

Stearinsaures Dulcin
$C_{42}H_{40}O_7 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
$C_{84}H_{80}O_{14} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Zweif. stearins. Dulcin
$C_{78}H_{74}O_9 = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_6O_5 - 4HO$
$C_{156}H_{148}O_{18} = 4C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 8HO$

Benzoësaures Dulcin
$C_{20}H_{10}O_7 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
$C_{40}H_{20}O_{14} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Durch Verseifen derselben reproduciren sie die ursprüngliche Säure und eine Substanz, welche sich schnell in Dulcin umwandelt.

III. Pinit: $C_{12}H_{12}O_{10} = 2C_6H_6O_5$.

Stearinsaurer Pinit	$C_{42}H_{40}O_7 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
	$C_{84}H_{80}O_{14} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$
Zweif. stearins. Pinit	$C_{78}H_{76}O_{11} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
	$C_{156}H_{152}O_{22} = 4C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$
Benzoësaurer Pinit	$C_{20}H_{10}O_7 = C_{14}H_6O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
	$C_{40}H_{20}O_{14} = 2C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$
Zweifach benzoësaures Pinit	$C_{34}H_{16}O_{11} = 2C_{14}H_6O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
	$C_{68}H_{32}O_{22} = 4C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Beim Verseifen regenerirt sich daraus die ursprüngliche Säure und eine Substanz, welche allmählich in Pinit übergeht.

IV. Quercit: $C_{12}H_{12}O_{10} = 2C_6H_6O_5$.

Stearinsaurer Quercit	$C_{42}H_{40}O_7 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_6O_5 - 2HO$
	$C_{84}H_{80}O_{14} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{10} - 4HO$

Benzoësaurer Quercit.

Werden diese Verbindungen verseift, so regenerirt sich die ursprüngliche Säure und mit der Zeit Quercit. Die angeführten 4 Reihen sind isomer, wie aus ihrer Bildung und Zersetzung hervorgeht.

V. Erythroglycin: $C_{12}H_{15}O_{12}$.

Stearins. Erythroglycin	$C_{84}H_{83}O_{16} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{15}O_{12} - 4HO$
Benzoës. „	$C_{40}H_{25}O_{16} = 2C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{15}O_{12} - 4HO$
Dreifach benzoësaures Erythroglycin	$C_{96}H_{39}O_{24} = 6C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{15}O_{12} - 12HO$

Essigsaures Erythroglycin.

Bei Verseifung dieser Verbindungen wird die ursprüngliche Säure und Erythroglycin reproducirt.

VI. Orcin.

Wird Orcin bei 250° mit Stearinsäure erhitzt, so bildet sich eine neutrale Verbindung, welche fest und wachsähnlich ist. Dieselbe wird auf folgende Art rein dargestellt. Man behandelt 1. die Verbindung mit Wasser, welches das überschüssige Orcin auszieht, darauf entfernt

man 2. mittelst Aether und Kalk die überschüssige Stearinsäure und zieht endlich 3. mittelst Schwefelkohlenstoff die reine Verbindung aus, während etwas noch zurückgebliebenes Orcin ungelöst bleibt. Wird diese Verbindung verseift, so entsteht wieder Stearinsäure und eine in Wasser und Aether lösliche Substanz, welche durch Ammoniakdampf gefärbt wird und sich genau wie Orcin verhält.

VII. Zucker: $C_{12}H_{12}O_{12} = 2C_6H_6O_6 = 2(C_6H_5O_5, HO)$.

Die neutralen Verbindungen des Zuckers mit Säuren werden durch Erhitzen des Rohrzuckers und der Glucose mit der Säure zwischen 100 und 120° dargestellt. Sie werden, wie die künstlichen Fette durch Aether und Alkalien leicht und vollständig rein erhalten, jedoch nur in kleinen Quantitäten, so dass ich ihre Formeln nicht angeben kann.

Sie erleiden durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren bei 100° keine Zersetzung, lösen sich aber in verdünnter Schwefelsäure und werden dabei in Säure und gährungsfähigen Zucker gespalten, von welchem letzteren aber ein Theil während der Behandlung zerstört wird. Chlorwasserstoffsäure und Alkohol bilden aus diesen Verbindungen sehr langsam in der Kälte einen Aether, der aus der mit dem Zucker verbundenen Säure und dem gährungsfähigen Zucker besteht.

Diese Verbindungen reduciren in der Wärme das weinsaure Kupferoxyd-Kali, eine Reaction, welche, ebenso wie die Art ihrer Darstellung, zur Ansicht führt, dass sie Glucose enthalten. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt sie selbst in der Kälte augenblicklich. Sie sind nicht direct gährungsfähig.

Stearinsaure $C_{42}H_{39}O_7 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_5O_5 - 2HO$
Glucose $C_{84}H_{78}O_{14} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 6HO$

ist eine neutrale dem Stearin ähnliche Verbindung.

Benzoësaure $C_{20}H_9O_7 = C_{14}H_6O_4 + C_6H_5O_5 - 2HO$
Glucose $C_{40}H_{18}O_{14} = 2C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 6HO$

ist eine neutrale Flüssigkeit.

Buttersaure $C_{14}H_{11}O_7 = C_8H_8O_4 + C_6H_5O_5 - 2HO$
Glucose $C_{28}H_{22}O_{11} = 2C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 6HO$

Dreif. essigsaure Glucose $\begin{cases} C_{18}H_{11}O_{11} = C_4H_6O_2 + C_6H_5O_5 - 2HO \\ C_{36}H_{22}O_{22} = 2C_4H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{12} - 6HO \end{cases}$

ist ebenfalls eine Flüssigkeit, Krystalle enthaltend, ähnlich dem erstarrenden Oleïn. Neutrale, bittere, in Wasser und Aether lösliche Flüssigkeit.

Aethylglucose $\begin{cases} C_{10}H_9O_5 = C_4H_6O_2 + C_6H_5O_5 - 2HO \\ C_{20}H_{18}O_{10} = 2C_4H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{12} - 6HO \end{cases}$

Gefärbte, wenig in Wasser lösliche Flüssigkeit, die ähnlich wie Aethylmannit erhalten wird. Verdünnte Schwefelsäure spaltet die Verbindung in Alkohol und gährungsfähigen Zucker.

LIV.

Ueber die Bildung von Caprylaldehyd.

Von

Jules Bouis.

(Compt. rend. t. XLI, 1855. (N. 16.) p. 603.)

In einer frühern Abhandlung*) zeigte ich, dass durch wiederholte Destillation von gewöhnlichem Caprylalkohol über festem Kali ein vollkommen reiner Caprylalkohol erhalten wird und dadurch eine braune, klebrige Substanz zerstört wird. Diese Substanz besteht zum grössten Theil aus Caprylaldehyd, wie ich durch nachfolgende Untersuchung fand.

Ich verseifte Ricinusöl mit Natron und entfernte den Ueberschuss des letzteren durch Kochsalz; die gut ausgepresste Seife wurde wieder in Wasser gelöst und abermals durch Kochsalz gefällt, um die letzten Spuren des freien Natrons wegzuschaffen. So vollkommen getrocknete Seife lieferte in kleinen Portionen der Destillation unterworfen eine

*) Dies. Journ. Bd. LIV, p. 46.

klare, farblose Flüssigkeit, welche bei 172° kochte, das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak in spiegelnder Schicht reducirt und sich mit den doppeltschwefligsauren Alkalien verbindet. Während der Reaction *entwickelt sich kein Gas*, wenn der Versuch zweckmässig angestellt wird.

Das in der Retorte zurückgebliebene Natronsalz enthält Säuren, unter welchen keine Fettsäure gefunden wurde.

Das mittelst reiner Ricinusölsäure dargestellte Natronsalz, gab gleiche Resultate und ich habe mit demselben Erfolg die Barytseife angewendet, welche ich durch Zersetzung der Natronseife des Ricinusöl mit Chlorbaryum dargestellt habe.

Man kann also durch Destillation des Ricinusöls mit einem Ueberschuss von Kali oder Natron nach Belieben Caprylalkohol oder Caprylaldehyd darstellen. Bei einer plötzlich erhöhten Temperatur, bei welcher das Alkali schmilzt, bildet sich fast reiner Caprylalkohol, während sich gleichzeitig Wasserstoffgas entwickelt. In diesem Falle erklärt sich die Bildung der Fettsäure durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure.}} + 2(KO,HO) = \underbrace{C_{20}H_{16}O_8}_{K_2} + \underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Caprylalkohol.}} + 2H$$

Fettsaures Kali.

Wird dagegen die Operation langsam geleitet und übersteigt die Temperatur dabei nicht 225—230°, so ist das Produkt der Destillation trotz des grossen Alkaliüberschusses eine Mischung aus veränderlichen Mengen Alkohol und Aldehyd. Die Seife enthält desto weniger Fettsäure je mehr sich Aldehyd bildete.

Wird die destillirte Flüssigkeit mit doppeltschwefligsaurem Natron oder Ammoniak behandelt, so verwandelt sie sich in eine krystallinische oder gelatinöse Masse, welche man durch Pressen vom Caprylalkohol und dem überschüssig angewendeten Salz befreit. Die gepresste Masse wird durch warmes Wasser zersetzt und wieder mit schwefligsaurem Salz verbunden, bis das Produkt rein ist.

Das Caprylaldehyd ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, deren Dichtigkeit 0,818 bei 19° ist;

es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 170°. Der Geruch desselben ist stark und erinnert an den der Bananen. Sein Geschmack ist kaustisch; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen und verbrennt mit sehr schön leuchtender, nicht rauchender Flamme.

Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak wird durch das Caprylaldehyd unter Entstehung eines schönen Metallspiegels reducirt. Es scheint sich in der Kälte weder an der Luft noch durch Sauerstoff zu oxydiren. Ich habe seit mehreren Monaten Caprylaldehyd in Berührung mit Sauerstoff oder Platinschwarz aufbewahrt und keine Veränderung daran bemerkt. In der Wärme säuert es sich schnell, in Berührung mit Sauerstoff bisweilen unter Explosion.

Salpetersäure äussert eine sehr lebhafte Einwirkung auf dasselbe. In Berührung mit Kali bräunt es sich und verwandelt sich in eine braune, klebrige Masse, welche ich bei der Reinigung des Caprylalkohols erwähnt habe.

Das Caprylaldehyd verbindet sich ohne die geringste Temperaturerhöhung mit schwefligsauren Alkalien; diese Verbindungen sind unlöslich in einem mit diesen Salzen gesättigten Wasser; heisses Wasser zersetzt sie und scheidet aus ihnen reines Caprylaldehyd ab. Auf diese Weise dargestelltes Caprylaldehyd kocht bei 171° und hat nach den Analysen genau die Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{16}O_2.$$

Bei Darstellung des Caprylaldehyds durch trockne Destillation der ricinölsauren Verbindungen bemerkt man weder Entwicklung eines Gases noch die Bildung von Fettsäure. Die in Verbindung mit dem Natron zurückbleibende Säure ist sehr klebrig und wird nach und nach teigartig. Ich glaube ihr die Formel $C_{20}H_{18}O_4$ geben zu können, wie nachstehende Gleichung ergiebt:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_4}_{\text{Ricinöls.}} = \underbrace{C_{16}H_{16}O_2}_{\text{Caprylaldehyd.}} + \underbrace{C_{20}H_{18}O_4}_{\text{Neue Säure.}}$$

Diese Thatsachen erklären auf einfache Weise die von Wills, Railton und Limpricht erhaltenen Resultate, welche Mischungen von Alkohol und Aldehyd erhielten.

Noch erwähne ich, dass ich bei Darstellung des Caprylalkohols und der Fettsäure den nöthigen Alkaliüberschuss ohne Verlust entferne, indem ich die Eigenschaft des fettsauren Kalis und Natrons benutze, sich wie Kochsalz von den Alkaliseifen abzuscheiden. Diese Eigenschaft der Fettsäure, sowie ihre Löslichkeit und die ihres Baryt- und Kalksalzes zeigt, dass sie nicht zur Classe der fetten Säuren gehört.

LV.

Ueber Acetylamin und seine Derivate.

Von

J. Natanson.

(Aus dessen Inaugural-Dissertation, Dorpat 1855, ausgezogen.)

Bei seinen früheren Versuchen über das Acetylammoniumoxyd (s. dies. Journ. LXIV, 164) war der Verf. zu dem Resultat gelangt, dass diese Base sich nicht wie die der vierten Hofmann'schen Reihe in Acetylamin und Wasser spalten lasse. Neuere Versuche aber lehrten, dass diese Annahme irrig war. Auf folgende Art wird das Acetylamin gewonnen.

Man destillirt die alkoholische Lösung des Acetylammoniumoxyds, welches man durch Baryt aus der vom Salmiak abgegossenen Mutterlauge ausgeschieden hat, in einer Retorte, bis aller Alkohol und Spuren von Wasser übergegangen sind, und steigert dann die Temperatur allmählich bis höchstens 220°. Bei 150° entweichen Wasserdämpfe, die alkalisch reagiren und schwach ammoniakalisch riechen. Bei 220° gehen gelbe ölähnliche Tropfen von fast reinem Acetylamin über. Bei 220° gehen gelbe ölähnliche Tropfen von fast reinem Acetylamin über. Bei 250° bilden sich andere Zersetzungsprodukte und man darf daher die Temperatur von 220° nicht übersteigen. Ein geringer kohliger Rückstand bleibt indess jedesmal in der Retorte.

Das Produkt der Destillation, bei 210—220° einer Rectification unterworfen, liefert reines Acetylamin mit folgenden Eigenschaften: eine hellgelbe Flüssigkeit von ammoniakähnlichem eigenthümlichen Geruch, die Dämpfe der siedenden Substanz riechen wie reines Anilin; bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, heiss dünnflüssig. Spec. Gew. 0,975 bei + 15° C. Siedepunkt 218° C. Bei — 25° noch nicht starr. Der Dampf brennt mit weissblauer Flamme. Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, mit Aether nicht. Auf trocknes Lakmuspapier ohne Wirkung, feuchtes mit der Zeit bläuend. Schmeckt ätzend und macht die Haut schlüpfrig. Durch *Wasser wird es allmählich in Acetylammoniumoxyd* verwandelt, *dasselbe geschieht sogleich in wässrigen Säuren*, mit denen die früher (s. a. a. O.) erwähnten Salze sich bilden. An einem mit Salzsäure befeuchteten Stab, der über Acetylamin gehalten wird, bilden sich weisse Nebel. Baryt- und Kalksalze werden durch Acetylamin nicht, Magnesia-, Thonerde-, Zink-, Blei- und Silbersalze weiss gefällt, die Niederschläge der ersten beiden sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, die der Zink- und Silbersalze leicht löslich, letzteres wird beim Erwärmen reducirt. Sublimatlösung giebt einen weissen im Ueberschuss löslichen Niederschlag, Nickelsalz einen blauen, im Sieden roth werdenden, Eisenoxydsalz einen braunen unlöslichen und Kupferoxydsalze einen hellblauen, zum Theil unlöslichen und in der Siedhitze unveränderlichen. Weinsaures Kali-Kupferoxyd wird durch Kochen mit Acetylamin nicht reducirt. Durch Weinsäure, Gerbsäure und Schwefelcyankalium wird wässrige Acetylaminlösung nicht gefällt.

Die Analyse gab folgende Zahlen für die Zusammensetzung in 100 Th.:

	Gefunden.	Berechnet.
C	55,97	55,81
H	11,31	11,63
N	32,26	32,56

Formel C_4H_5N oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Die Salze des Acetylammoniumoxyds entwickeln mit Lösungen von Chlorkalk oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure ebenso reichlich Aldehyd, wie bei Zusatz von salpetrigsaurem Silberoxyd.

Das Doppelsalz mit Platinchlorid, $C_4H_5NHCl + PtCl_4$ ist orangegelb in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich; aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich krystallinisch aus.

Die Dampfdichte des Acetylamins wurde zu 1,522 gefunden, berechnet man nach der oben aufgestellten Formel (zu 4 Vol.) die Dampfdichte, so ergiebt sich 1,505. Dieselbe wurde in folgendem Apparat ermittelt: 0,08 Grm. Substanz wurden in einem kalibrirten Glascylinder von 4 Centim. Durchmesser und 0,5 Meter Höhe über Quecksilber bis 221° erhitzt und die Höhe der Quecksilbersäule beobachtet. Der Glascylinder war enge mit einem Blechcylinder umgeben, dieser in 4 Centim. Abstand von einem zweiten 3 Decimeter langen oben geschlossenen und mit zwei Thermometern versehenen Blechcylinder und dieser endlich von einem dritten durchlöcherten, der die Kohlenpfanne bildet. Alle drei Blechcylinder haben in derselben Richtung Einschnitte, die durch Glasplatten geschlossen sind.

Die Beobachtung wurde bei lange Zeit constant gehaltener Temperatur und unveränderlichem Quecksilberniveau angestellt, die Correction für die Tension der Quecksilberdämpfe und die Ausdehnung der Quecksilbersäule wurde in demselben Apparat durch directe Versuche ermittelt, ebenso die Ausdehnung des Glases. Diese Methode ist nach des Verf. Angabe leicht ausführbar und man wird dabei durchaus nicht von Quecksilberdämpfen belästigt; bei 300° Temperatur im Cylinder war das Quecksilber in der Wanne nur 40 und einige Grade warm.

Wenn Acetylamin mit Jodäthyl erwärmt wird, so bildet sich eine blaue halbfeste durchsichtige Masse, aus welcher Kalilösung ein in Alkohol und Aether lösliches braunes Oel abscheidet. Dieses zieht Kohlensäure aus der Luft an und verbindet sich mit Säuren, liefert aber kein krystallisirbares Salz. Aus der salzsauren Lösung fällt

Platinchlorid ein ziegelrothes Pulver. Augenscheinlich ist das Oel zufolge seiner Darstellung Aethylacetylamin.

Durch Erhitzen von Chlorelayl mit Anilin bis 200° in zugeschmolzenen Röhren entsteht eine blutrothe Mischung, die sich zum grossen Theil in Wasser löst. Die Lösung enthält chlorwasserstoffsaure Salze von Anilin und Acetylanilin, die sich durch Ammoniak trennen lassen, indem durch dieses das Acetylanilinsalz nicht zersetzt wird. Verdampft man die gelbe ammoniakalische Lösung und zieht den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so erhält man beim Verdunsten des Alkohols ein rothgelbes Salz, welches sich leicht in Wasser löst und mit Baryt einen gelbbräunlichen Niederschlag, das *Acetylanilin*, liefert. Diese Base ist hellbraun, geschmack- und geruchlos, leicht in Alkohol, nicht in Aether und Wasser löslich, reagirt nicht alkalisch und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Sie wird leicht durch Alkalien und Barytwasser zersetzt, reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung einen Metallspiegel, entwickelt mit $\dot{A}g\ddot{N}$ reichlich Aldehyd und löst sich in Säuren mit gelbrother Farbe, ohne krystallisirte Salze zu liefern. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid braungelbe Flocken, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und aus $\left.\begin{matrix} C_4\ H_3 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\rangle NHCl + PtCl_2$ bestehen; der Versuch gab 30,09 und 29,66 p. C. Platin, die Rechnung verlangt 30,36 p. C.

Wenn zu Acetylamin oder zu alkoholischer Lösung von Acetylammoniumoxyd Buttersäureäther gesetzt und erwärmt wird, so erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Brei, welcher nichts anderes als ein *Acetylamid der Buttersäure* sein kann, da Buttersäure weder mit Acetylamin noch mit Acetylammoniumoxyd eine krystallisirte Verbindung liefert und bei jener Zersetzung Alkohol frei wird.

Die Folgerungen, welche der Verf. aus seinen Versuchen zieht, sind von ihm theils schon früher (a. a. O. p. 166) ausgesprochen und bedürfen der Rectification in Bezug auf die Entstehung des Acetylamins, theils bestehen sie in theoretischen Auslassungen über die Constitution

der gepaarten Verbindungen. Dieser letzteren Entstehung sucht der Verf. in dem Zusammentreten verschiedener Körper unter Austritt von Wasser und reiht sie daher der Classe der Substitutionsverbindungen an. So gehöre z. B. die Hippursäure nach Gerhardt's Bezeichnungsart dem Typus Wasser an und sei ein Doppelatom Wasser, in welchem 1 Aeq. H durch 1 At. Benzoësäure — 1 At. O, das andere Aeq. H durch 1 At. Glykokoll — 1 At. O ersetzt seien: $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5N_2 \\ C_4\,H_4NO_2\end{matrix}\right\}O + \dot{H}$. Analog beständen die gepaarten Ammoniakverbindungen aus substituirten Ammoniumoxyden, deren Wasserstoff theilweise oder ganz durch sauerstoffhaltige Substanzen vertreten sei.

Die Annahme, dass alle wirklichen organischen Basen zum Typus Ammoniumoxyd gehören, glaubt der Verf. auch durch die Thatsache unterstützt, dass nur stickstoffhaltige organische Substanzen basische Eigenschaften besitzen. (Der Verf. betrachtet als Merkmal einer Base alkalische Reaction und directe Verbindung mit Säuren.)

In den Alkaloïden, die mehr als 1 At. Stickstoff enthalten, vermuthet der Verf. Substitutionen durch Nitro-, Cyan- oder andere stickstoffhaltige Verbindungen.

In Bezug auf die Arbeiten behufs Darstellung solcher substituirten Verbindungen, wie die in Rede stehenden, theilt der Verf. noch eine Erfahrung mit. Wenn in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur erhitzt werden soll, so ist man meistentheils gegen Explosionen geschützt, wenn die Substanz in der Röhre gekocht und erst zugeschmolzen wird, sobald die Röhre nur mit dem Dampf der Substanz angefüllt ist. Der Verf. hat sehr oft bei 200° erhitzt und nie Explosion erfahren. Um indess jedem Zufall vorzubeugen, ist es zweckmässig, in ein cylindrisches Oelbad durch den Deckel desselben hohe mit Oel gefüllte unten geschlossene Kupferröhren einzulassen und in letztere die in Korke eingefassten Glasröhren einzusenken, so dass die Korke die Kupferröhren lassen und nur lose auf deren Rändern aufsitzen. Bei einer Explosion wird dann die Röhre in die Höhe

schleudert, ohne dass das Oelbad umstürzt oder Glas icke herumfliegen. Die zugeschmolzene Spitze der Glas- hre möge man nicht dick abrunden, damit eine wenig iderstand leistende Stelle vorhanden ist.

LVI.

eber einige der Basen des Steinkohlenöls und das Chrysen.

Die nachstehenden Mittheilungen von Grev. Williams hem. Gaz. 1855. Novbr. No. 313. p. 401) enthalten den ıchweis für die Anwesenheit des Pyridins, Lutidins und ollidins im Steinkohlentheer.

Schon bei Gelegenheit seiner frühern Untersuchungen dies. Journ. LXIV, 53) hatte der Verf. des Vergleichs lber aus einer Gallone rohem Steinkohlenöl etwas einer ıse erhalten, deren Platindoppelsalz mit dem des Pyri- ns übereinstimmende Zusammensetzung hatte. Nun ırde eine grössere Menge des Rohmaterials mit Schwe- lsäure behandelt und auf die bekannte Weise eine Quan- ät Basen erhalten, die man durch fractionirte Destillation ennte und dann in Platindoppelsalze verwandelte, nach- m zuvor durch Salpetersäure das Anilin zerstört war.

Ein Theil des mehrmals rectificirten Produkts hatte aen ziemlich constanten Siedepunkt zwischen 115—116° C. id dieser gilt für den des Pyridins. Das Platindoppelsalz hied sich in schönen goldfarbigen Prismen aus und lferte die Zusammensetzung $C_{10}H_5NHCl + PtCl_2$, in 100 Th.:

					Berechnet.
C	21,05				21,03
H	2,28				2,10
Pt	34,32	34,43	34,57	34,25	34,60

Das Platinsalz, längere Zeit in Wasser gekocht, ver- andelt sich, wie Anderson angiebt, in ein unlösliches hwefelgelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_3Pt$

+2HCl, wenigstens enthielt es dieser Zusammensetzung entsprechend 39,44 p. C. Platin.

Da das rohe Steinkohlenöl, von welchem das Rohmaterial für die Experimente entlehnt worden, ursprünglich mittelst Wasserdampf von 100° C. destillirt war, so konnte man von den weniger flüchtigen Basen nicht viel darin erwarten; und in der That liess sich auch Lutidin nicht ganz frei von Picolin erhalten. Inzwischen gab doch der zwischen 149—154° C. übergehende Antheil nach vier Rectificationen 77,5 p. C. Kohlenstoff und 8,6 p. C. Wasserstoff und ein Platinsalz von der Formel $C_{14}H_9NHCl + PtCl_2$, in 100 Th.:

					Berechnet.
C	26,81				26,81
H	3,34				3,19
Pt	31,49	31,28	31,19	31,37	31,51

Am wenigsten war vom Collidin anwesend. Dennoch wurde ein Platinsalz erhalten, dessen Zusammensetzung wohl mit der Formel $C_{16}H_{10}NHCl + PtCl_2$ übereinstimmt, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	29,40			29,33
H	3,83			3,66
Pt	30,07	30,02	30,16	30,16

Von der in der Reihe nächst höheren Base Parvolin konnte eine für die Analyse hinreichende Menge nicht erhalten werden, indessen hofft der Verf. diese Base im weitern Verlauf seiner Untersuchungen über den Rückstand des Oels zu finden.

Die letzten Produkte der Destillation des Steinkohlentheers sind bekanntlich feste, nach Laurent ein Gemenge von Chrysen und Pyren. Da die Zusammensetzung des Chrysens zufolge Gerhardt's Angabe noch zweifelhaft ist, so hat der Verf. dasselbe analysirt. Er erhielt es von Hrn. Kirkham in Gestalt einer etwas weichen glänzenden gelben Masse, die sich am Licht dunkel färbte. Selbst nach langem Waschen mit Aether liess sich die verunreinigende Substanz nicht entfernen, aber durch Umkrystallisiren aus siedendem Steinöl, worin sich die schwarze beigemengte Substanz nicht löste. Aus der erkaltenden

sung schieden sich schöne gelbe Flittern reinen Chrysens s, die mit Aether ausgewaschen und bei 100° getrocknet Sauerstoffstrom verbrannt aus:

		Berechnet.
C	94.63	94,74
H	5,37	5,26

standen, entsprechend der Formel $n.C_{12}H_4$.

Die Nitroverbindung des Chrysens, welche rein glänend gelb, nicht roth (Laurent) aussieht und trocken sserst elektrisch wird, gab mit Schwefelkalium kein lkaloïd, aber der Verf. besass zu seinen Versuchen auch r eine sehr geringe Menge. Noch unbedeutender war e Ausbeute an Pyren.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich, dass er Steinkohlentheer mindestens drei Reihen homologer sen enthält, nämlich der Pyridin-, Anilin- und Leukolinihe. Ist es nämlich gewiss, dass Leukolin mit Chinolin entisch ist, so bildet, wie dies die Existenz des Lepidins $_{20}H_9N$) ausweist, das Chinolin ein Glied einer homologen eihe.

Ob das Anilin das einzige Glied seiner Reihe sei, elches in dem Steinkohlenöl sich findet, ist jetzt Gegenand der Untersuchung.

Die Reaction für die Anwesenheit noch einer andern ase, welche der Verf. früher (s. dies. Journ. LXII, 468) Schieferöl fand und Vertidin nannte, hat sich auch an n rohen Basen des Kohlentheers bemerklich gemacht, mentlich wenn zuvor in ihnen das Anilin durch Salpeäure zerstört wird.

LVII.

Notizen.

1) *Wasser aus einem vulcanischen See.*

Herr E. Blake hatte aus einem kochenden See auf er vulcanischen Insel White Island (Plenty-Bai auf Neu-

Seeland) eine Portion (ungefähr 62 Grm.) Wasser geschöpft und dasselbe an v. Liebig übersendet. Dieses Wasser ist von C. Graf du Ponteil (Ann. d. Chem. und Pharm. XCVI, pag. 193) analysirt und hatte folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

Cl	11,9602
S̈	1,3145
S̈i	0,0052
P̈	0,2268
K̇	0,1134
Ṅa	0,1611
Ċa	0,5103
Ṁg	0,0908
Ä̈l	0,1993
F̈e	1,3572
MnB̈	Spuren

entsprechend:

ĊaS̈	1,2393
Ä̈lS̈	0,3546
ṀgS̈	0,1894
K̇S̈	0,2095
ṄaS̈	0,3689
MgCl	0,0657
F̈eCl$_3$	2,7567
P̈	0,2268
HCl	10,389
S̈i	0,0052
	15,8051

Die gelb gefärbte Flüssigkeit war ganz klar, von 1,0626 spec. Gewicht und stark saurer Reaction. Der Gehalt ihrer Bestandtheile ausser Wasser betrug 15,731 p. C. und wurde durch eine gewogene Menge trocknes reines K̇C̈ ermittelt, die mit der Flüssigkeit eingedampft, getrocknet und gewogen wurde, indem man nachher die Quantität unzersetztes K̇C̈ im Kohlensäureapparat bestimmte. Da bei letzterer Operation Salpetersäure diente, so wurde die hierzu angewendete Menge zur Bestimmung von Fe, Äl, Ċa, Ṁg und P̈ verwendet, nachdem die freie Salpetersäure weggeschafft war.

Das Eisen wurde durch essigsaures Natron als Phosphat gefällt, welches für sich auf die bekannte Art durch Schwefelammonium zerlegt im Filtrat die $\ddot{\dot{P}}$ gab, die an Magnesia und Ammoniak gebunden wurde. Die Thonerde und eine Spur Magnesia fielen aus dem vom Eisenphosphat Abfiltrirten bei Zusatz von Salmiak und Ammoniak; durch Kali wurde die Thonerde von Magnesia gereinigt. Kalk wurde wie gewöhnlich durch $\ddot{\dot{C}}$ gefällt, im Filtrat dann die Magnesia durch $\ddot{\dot{P}}$ und Ammoniak.

Chlor und Schwefelsäure bestimmte man in zwei besonderen Proben und eben so die Kieselerde und Alkalien. Zur Ermittlung der letzteren wurde die Lösung mit Barythydrat gekocht, der Ueberschuss von Baryt dann durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak entfernt und Kali an Platinchlorid gebunden, Natron aus dem Verlust berechnet.

---

2) *Darstellung des Strontiums und Magnesiums.*

Seine frühern Versuche (s. dies. Journ. LXIV, p. 508) über Darstellung der Erdalkalimetalle hat **Matthiessen** (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. VIII*, 2. Juli 1855, pag. 107) fortgesetzt und nun Strontium und Magnesium isolirt. Die Methode ist dieselbe und die Verbindungen, welche zerlegt werden, sind ebenfalls Doppelchloride; beim Strontium wendet man Chlorstrontium-Chlorammonium an.

Das *Strontium* gleicht in Farbe dem Calcium, nur ist es etwas dunkler. Spec. Gewicht = 2,5418 im Mittel aus zwei Versuchen, von denen der eine 2,5041, der andere 2,5796 gab. Das spec. Gewicht des Calciums war im Mittel aus drei Versuchen 1,5778.

Das Strontium oxydirt sich viel schneller als Calcium. In der elektrischen Reihe stellt es sich, wenn Wasser erregende Flüssigkeit ist, so:

$$\overset{+}{K}, Na, Li, Ca, Sr, \bar{M}g \text{ etc.}$$

Es brennt wie Calcium und verhält sich wie dieses gegen Chlor, Sauerstoff, Brom, Jod und kochenden Schwefel, oder wenn es in Wasser oder Säuren geworfen wird.

Das Doppelsalz, aus welchem das Magnesium reducirt wird, ist ein Gemenge von 3 Aeq. KCl und 4 Aeq. MgCl. Man versetzt diese Mischung mit etwas Salmiak, schmilzt das Ganze und elektrolysirt die geschmolzene Masse. Es lässt sich die Darstellung des Magnesiums leicht als ein Vorlesungsversuch vornehmen.

3) *Chlor, Verhalten zu Oxalsäure.*

Die Angabe Döbereiner's, dass die trockne Oxalsäure Chlor absorbire und damit eine Substanz bilde, welche mit Wasser in Kohlensäure und Salzsäure zerfalle, hat Wöhler durch Hallwachs prüfen lassen (Ann. der Chem. u. Pharm. XCV, 120). Die Angabe ist nicht richtig, denn Chlor wird von Oxalsäure nur in so weit verschluckt, als der Porosität der verwitterten Säure entspricht. Wird dann Wasser aufgegossen, ehe das Chlor durch Luft entfernt ist, so entwickelt sich natürlich etwas $\ddot{C}$, was auch in einer wässrigen Lösung der Oxalsäure beim Einleiten von Chlor stattfinden würde.

---

4) *Ueber die Krystallisation des Platins beim Schmelzen.*

Unter Platinschnitzeln, welche J. W. Mallet (Sillim. Journ. Novbr. 1855. Tom. XX. No. 60, p. 340) zur Bereitung von Platinchlorid mit Königswasser behandelte, fanden sich auch einige solcher Kügelchen, wie man sie beim Schmelzen des Platins im Sauer-Wasserstoffgebläse erhält. Diese Kügelchen waren von dem Chlor nur sehr schwer und ungleich angegriffen und zeigten bei genauerer Betrachtung deutliche Krystallflächen. Einige der letzteren waren eben, andere abgerundet wie am Diamant, einige gestreift, die meisten sehr glänzend. Sie scheinen vorwaltend die eines Tetrakishexaëders zu sein, doch gab es auch Combinationen des Oktaëders mit dem Würfel.

---

5) *Die Reinigung der Schwefelsäure von arseniger Säure,*

elche jüngst Buchner (s. dies. Journ. LXV, 506) mitgeeilt, ist nach einer Reclamation von J. Löwe (Ann. der hem. u. Pharm. XCVI, 126) schon vor einiger Zeit von iesem im Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. ngegeben und in Dingler's polytechn. Journ. CXXXII, 205 ufgenommen. Nur hat der Verf. statt, wie Buchner, alzsaures Gas anzuwenden, das Eintragen von gepulvertem Chlornatrium empfohlen, weil die Entfernung des Chlorarsens dadurch schneller und vollständiger geschehe und für die meisten Zwecke, wozu reine Schwefelsäure gebraucht werden soll, eine Verunreinigung durch schwefelsaures Natron ohne Bedeutung ist.

6) *Darstellung von Eisenoxydul, Manganoxydul und Zinnoxydul.*

Auf dieselbe Art, wie Vogel jun. oxalsaures Eisenoxydul darstellte, hat J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 116) andere oxalsaure Salze und daraus Oxyde dargestellt.

Das *oxalsaure Manganoxydul* ist ein weisses Pulver mit einem Stich ins Rothe. Bei 100 — 120° verliert es alles Wasser, dann weiter in einem Rohre geglüht, giebt es $\ddot{C}$ und $\dot{C}$ zu gleichen Volumen und hinterlässt reines grünes *Manganoxydul*, welches, mit einem glühenden Körper berührt, zu $\dot{Mn}\dddot{Mn}$ verglimmt.

Ganz ähnlich verhält sich das *oxalsaure Zinnoxydul* und man erhält auf diese Art reines Zinnoxydul.

Das aus dem oxalsauren Eisenoxydul durch Glühen erhaltene Pulver ist nicht ganz reines Eisenoxydul, sondern enthält ein wenig Eisen. Es entzündet sich wie ein Pyrophor an der Luft. Das oxalsaure Eisenoxydul besteht aus $2.\dot{Fe}\ddot{C} + 3\dot{H}$.

7) *Analyse der Eischale von Alligator sclerops.*

Das Ei vom südamerikanischen Brillen-Kaïman ist nach Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 376) 2—3 Zoll lang und hat eine weisse glatte porcellanartig matte Schale, welche nach Brummerstädt besteht aus:

Kohlens. Kalk	91,10
„ Magnesia	2,33
Phosphors. Erden	0,54
Organ. Subst.	5,09
Wasser	1,36
	100,42

---

8) *Analyse von Hechtschuppen.*

Die Analyse, welche Brummerstädt nach Wöhler's Methode (prakt. Uebungen in der chem. Anal.) ausführte, gab folgendes Resultat:

Phosphors. Kalk	34,074
Kohlens. „	3,777
„ Magnesia	1,060
Phosphors. „	0,557
Knorpelsubstanz	60,532

Wicke bemerkt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 375), dass die verkohlten Fischschuppen eine glänzende Kohle in der Form der Schuppen hinterlassen. Die qualitative Untersuchung wies nach, dass schwefelsaure Salze und Kieselsäure nicht vorhanden waren, aber Fluor, jedoch in so geringer Menge, dass eine quantitative Ermittlung unmöglich war.

---

9) *Ueber einen grünen Farbstoff aus der Artischocke.*

Von Verdeil.

(Compt. rend. t. XLI. (No. 16.) 1855, p. 588.)

Es ist mir gelungen, aus der Artischocke und mehren andern Pflanzen aus der Familie der *Synanthereen* einen grünen Farbstoff auszuziehen, welcher wesentlich ver-

hieden vom Chlorophyll ist und in einigen Eigenschaften ahe dem von Persoz beschriebenen chinesischen Grün eht. Um diese Substanz darzustellen, liess ich auf die eriebenen Artischockenpflanzen oder einzelne Theile derelben (besonders die Blüthen) gleichzeitig Luft, Ammoniak nd Wasser einwirken. Aus den Blüthen der Artischocke onnte ich leicht ein weisses Satzmehl abscheiden, das ist allen Farbstoff angeschlossen hielt. Auf dieses Satzmehl liess ich Ammoniak und Wasser unter Zutritt der uft einwirken, indem ich beständig umrührte. Auch Ausüge der Artischockenköpfe mit warmem Wasser lieferten ine prächtig grüne Flüssigkeit. Es scheint mir, dass ieser Farbstoff in der Färberei und Druckerei verwendet erden könne.

Sobald sich die Färbung vollständig entwickelt hat, ann die durch die Gegenwart des Ammoniaks alkalische uflösung mit Essigsäure gefällt werden. Sie giebt einen oluminösen, sehr schönen grünen Niederschlag, der in mmoniakhaltigem Wasser und in kohlensaurem Natron öslich ist. Mit heissem Wasser gewaschen, gepresst und etrocknet hat dieser Niederschlag das Ansehen der Indigouchen, nur ist er von grüner Farbe und giebt eben so efärbte Auflösungen.

---

9) *Ueber neue Eigenschaften der frisch geglühten Holzkohle*

theilt Monde (*Compt. rend. t. XLI*, 1855. (*No.* 16.) *pag.* 605) Folgendes mit:

1) Taucht man eine weissglühende oder zuvor durch Wasser abgekühlte Holzkohle in eine saure Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so schlägt sich allmählich alles Kupfer auf der Kohle nieder. In neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten geht die Reaction weniger gut von statten. In weinsaurem Kupferoxyd-Kali überzieht sich die Kohle mit einer prächtig irisirenden Kupferhaut. Bedient man sich zur Ansäuerung der Salpeter-, Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, so erhält man dieselben Re-

sultate, nur gelingt der Versuch mit letzterer am hervorstechendsten.

2) Metallsalze mit organischen Säuren werden schwieriger zersetzt, als solche mit Mineralsäuren.

3) Frisch geglühte Holzkohle zersetzt leicht neutrale oder saure Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd oder Lösungen von Chlorsilber in Ammoniak. Das Silber bedeckt die Kohle bald mit schönem Ansehen; es schien sich einigemal krystallinisch abgeschieden zu haben.

4) Eben so kann dadurch das Kupfer aus ammoniakalischen Lösungen gefällt werden, sind aber darin Silbersalze gelöst, so scheidet sich das Silber zuerst ab.

5) Wird weissglühende Holzkohle in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Fowler'sche Lösung (Arsenitlösung?) getaucht, so entsteht ein sehr angenehm riechender Aether.

Durch Anwendung von Salpeter-, Essig- oder Schwefelsäure ist es leicht, die entsprechenden Aether darzustellen.

6) Eben so können dadurch Zink, Eisen, Blei, Platin und Quecksilber gefällt werden, sie lösen sich aber alsbald in der sauren Flüssigkeit wieder auf, was bei dem Silber nicht stattfindet und bei Kupfer erst 24 Stunden nach der Operation eintritt.

Coaks, so wie Kohle von Braunkohlen, thierischen Substanzen oder von Knochen zeigen dies Verhalten nicht.

Literatur.

Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. Nach eigenen Versuchen und systematisch dargestellt von Dr. Friedr. Mohr, Königl. Preuss. Medicinal-rath. Für Chemiker, Aerzte und Pharmaceuten, Berg- und Hüttenmänner, Fabrikanten, Agronomen, Medicinalbeamte etc. Mit 400 Holzschnitten. In 2 Abtheilungen. Erste Abtheilung. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn.

LVIII.

Ueber Catechu und dessen Säuren.

In der Absicht, die Relation der Catechusäure zu der Gerbsäure jener Substanz zu ermitteln, hat C. Neubauer eine Untersuchung angestellt, deren Resultate wir nachstehend mittheilen (Ann. der Chem. und Pharm. XCVI, pag. 337).

Was zuerst die Darstellung der reinen Catechugerbsäure anlangt, so ist sie dem Verf. mit keinem der bisher vorgeschlagenen Mittel gelungen. Die Fällung eines concentrirten wässrigen Auszugs des Catechu mit Schwefelsäure liefert einen Niederschlag, der hauptsächlich aus Catechusäure besteht; wendet man aber Aether im Verdrängungsapparat an, so kommt man auch nicht zum Ziel. Denn die schwach gelbliche ätherische Lösung gab beim Verdunsten eine braune poröse Masse, aus welcher Wasser eine krystallisirbare, durch zweimaliges Umkrystallisiren farblose Substanz mit allen Eigenschaften der bekannten Catechusäure auszog.

Aus diesen Thatsachen lässt sich schliessen, dass, da keine Gerbsäure zu erhalten war, entweder diese Methoden nicht die richtigen waren, oder dass die vorhandene Gerbsäure sich bei Zutritt der Luft sehr schnell in Catechusäure verwandele. Letzteres nehmen die meisten Chemiker an, obgleich sich in hinreichend concentrirtem wässrigem Auszug des Catechu sogleich beim Erkalten der Lösung Krystalle von Catechusäure ausscheiden. Um nun diese Frage zu entscheiden, wurde Bombay-Catechu mit wässrigem Aether erschöpft, die Flüssigkeit in drei Theile getheilt, davon der eine in gelinder Wärme an der Luft, der andere im Vacuo über Schwefelsäure und der dritte freiwillig an der Luft verdampft wurde. Der Rückstand aller drei Proben wurde, jeder für sich, in wenig kochendem Wasser gelöst, filtrirt und die Lösung über Schwefelsäure gestellt. Jede der drei Lösungen erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Catechusäure. Die Mutterlaugen der

ersten Krystallisation lieferten nach halbjährigem Stehen an der Luft keine weitere Krystallisation.

Die Versuche führten demnach zu dem Resultat, dass auf die angegebene Art keine Catechusäure rein gewonnen werden kann, sondern höchstens ein Gemenge von Catechusäure, Gerbsäure und einer chlorophyllartigen Substanz. Auch glaubt der Verf., dass *die Catechusäure sich nicht aus einer vorhandenen Gerbsäure bilde*, sondern, wie schon Nees v. Esenbeck angegeben, *vielmehr ein Gerbstoff aus der Catechusäure*. Und dafür sprechen die weitern Versuche des Verf.

Es wurde aus 300—400 Grm. *Bombay-Catechu* (welches angeblich aus *Acacia Catechu Willd. Mimosa Cat. L.* vorzüglich in Bengalen durch Auskochen des Kernholzes und Eindampfen des Extracts bereitet wird) im Verdrängungsapparat ein ätherischer Auszug gemacht, von welchem der Aether in einem Kohlensäurestrom abdestillirt und schliesslich unter der Luftpumpe fast ganz entfernt wurde. Den Rückstand löste man in warmem Wasser und stellte die röthliche filtrirte Lösung zur Krystallisation in einem verschlossenen Gefäss bei Seite. Nach 24 Stunden wurden die gelblichen Krystalle gesammelt und nach zweimaligem Umkrystallisiren weiss erhalten. Die röthlich braune Mutterlauge von dem ersten Krystallanschuss fällte Leimlösung, dasselbe thaten die anfangs gelblichen, später röthlich werdenden andern Mutterlaugen. Sämmtliche wurden im Wasserbade eingedampft, trübten sich dabei und hinterliessen einen braunen gesprungenen Rückstand, dem ursprünglichen Catechu sehr ähnlich, nur theilweis in Wasser löslich und Leim stark fällend. Bei der Behandlung mit Aether im Verdrängungsapparat liess sich aus dieser braunen Masse noch eine ansehnliche Menge Catechusäure ausziehen.

Es war also die durch Aether aus dem Catechu extrahirte Masse theilweis wieder zu Catechu geworden und es fragt sich, ob es die Catechusäure sei, welche zu dieser Umbildung die Substanz hergebe. Es wurde völlig farblose Catechusäure in Wasser gelöst, die Lösung, welche Leimlösung nicht fällte, in einer offenen Schale drei

Stunden lang gekocht, wobei sie sich trübte und braun färbte, und endlich zur Trockne gedampft. Der braune Rückstand löste sich unter Hinterlassung einer röthlichbraunen Masse mit dunkler Farbe in Wasser und diese Lösung fällte Leimlösung im hohen Grade. Diese Thatsache ist auch schon von Wackenroder und Büchner bemerkt. Die völlige Umwandlung der Catechusäure in die braune Gerbstoffmasse geht aber nur langsam von Statten und es scheint demnach die Catechusäure ursprünglich die Hauptsubstanz des Pflanzenextractes gewesen zu sein, welche aber während der Bereitung in das käufliche Produkt — ein Gemenge von Catechusäure und Gerbstoff — überging.

Behufs der Analyse wurde auch nach Berzelius' Methode reine Catechusäure dargestellt.

Beide Säuren, sowohl die aus dem ätherischen Auszug als auch die nach Berzelius' Verfahren dargestellte, verhielten sich gegen Reagentien ganz gleich und hatten gleiche Zusammensetzung, wie nachstehende Zahlen der Analysen zeigen.

	Aus Aether dargestellt.						Aus Wasser dargestellt.
	a. Lufttrocken.			b. Bei 100° getr. (gelb)			
	Gef.	Ber.	Atome.	Gef.	Ber.	Atome.	c. b. 100° getr.
C	52,62	52,58	17	62,62	61,08	17	61,48
H	6,09	6,18	12	5,24	5,39	9	5,14
O	41,29	41,24	10	32,14	33,53	7	33,38

Die Bleiverbindung, aus einer mässig warmen Lösung der Säure durch Zusatz von $\dot{P}b\bar{A}$ erhalten, ist anfangs weiss, beginnt sich aber bald zu zersetzen und hat eine Zusammensetzung, die sehr nahe mit der Formel

$$\dot{P}b_2C_{11}H_9O_7$$

übereinstimmt.

Wenn die Catechusäure bei 100° getrocknet analysirt werden soll, so muss sie nicht länger bei jener Temperatur erhalten werden, als bis sie eben keinen Gewichtsverlust mehr erfährt, sonst wird sie gelb und zuletzt bräunlich. Daher haben auch Svanberg und Zwenger stets einen Ueberschuss an Kohlenstoff in ihren Analysen

erhalten und eben so auch der Verf., wie aus den obigen Zahlen unter b. einleuchtet.

Die Catechusäure besteht demnach aus $C_{11}H_9O_7 + \dot{H}$ und verliert bei 100° 3 Atome $\dot{H}$ (= 13,92 p. C.).

Auch aus dem Gambir-Catechu (Gutta, Gambir), über dessen Bereitungsart der Verf. literarhistorische Notizen giebt, wurde ein ätherischer Auszug gemacht und dieser verhielt sich ganz so wie der aus Bombay-Catechu. Ein Gleiches gilt für die Darstellung der Catechusäure aus dem Rückstand des mit kaltem Wasser behandelten Gambir-Catechu; man erhält aus der erkaltenden wässrigen Lösung eine reichliche Menge leicht zu reinigender Säure. Auch die auf beiderlei Art dargestellten Säuren haben gleiche Zusammensetzung unter einander und mit der aus Bombay-Catechu gewonnenen.

Da Strecker aus dem mittelst Aether aus Catechu erhaltenen Produkt durch Behandlung mit Schwefelsäure Zucker gewonnen zu haben angiebt und jenes Produkt hauptsächlich aus Catechusäure besteht, so kochte der Verf. 10—12 Grm. reinster Catechusäure 3—4 Stunden in einem Apparat, in welchem das Destillirende zurückfliessen konnte, mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. $\dot{H}\ddot{S}$ und 24 Th. $\dot{H}$). Die anfangs klare Lösung schied bald gelbe Flocken ab, das gelbliche Filtrat davon wurde mit $\dot{B}a\ddot{C}$ von der $\ddot{S}$ befreit und darauf mit $\dot{P}b\bar{A}$ gefällt, das Filtrat davon durch HS vom $\dot{P}b\bar{A}$ befreit und die vom PbS geschiedene Flüssigkeit nach dem Abdunsten noch einmal mit $\dot{P}b\bar{A}$ gefällt. Die filtrirte Lösung gab einen krystallinischen Rückstand von $\dot{B}a\bar{A}$, der durch $\ddot{S}$ zersetzt wurde. In der Lösung war mittelst der alkalischen Kupferoxydlösung keine Spur Zucker zu entdecken. Derselbe Versuch, 5 bis 6 Mal wiederholt, lieferte stets dasselbe negative Resultat. Es ist aber, um sich gegen Täuschung zu sichern, die wiederholte Fällung mit $\dot{P}b\bar{A}$ durchaus nöthig, damit alle etwa unzersetzt gebliebene Catechusäure mit $\dot{P}b$ niederfalle, weil auch die reinste Catechusäure die Kupferlösung reducirt.

Auch die aus dem mit Wasser geschüttelten Aetherract durch Verdunsten zur Trockne, Auflösen in Wasser d nach dem Krystallisiren der Catechusäure aus der unen Mutterlauge durch Schwefelsäure gefällte Catechurbsäure wurde gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure hre Stunden gekocht. Aber es schied sich nur ein uner Körper aus und die wie vorher behandelte Flüskeit enthielt keinen Zucker, wenigstens wurden nur uren Kupferoxyd reducirt.

LIX.

Ueber Haare und Hornsubstanz.

Die erwähnten Substanzen hat Freih. v. Bibra (Ann. Chem. u. Pharm. XCVI, 289) namentlich auf ihren Gehalt Schwefel, Fett und Asche untersucht. Wasser von 70 s 80° R. zieht aus Haaren eine gelatinöse, dem Leim nliche Substanz aus, die vielleicht das Bindemittel für e Zellen des Haargewebes ist.

1. *Haare.* Der *Schwefelgehalt* wurde durch Verbrennen it $\dot{K}\ddot{N}$ und $\dot{N}a\ddot{C}$ bestimmt, ohne auf etwa vorhandene chwefelsäure Rücksicht nehmen zu dürfen, da letztere usserst unbedeutend ist.

Die Haare des Menschen enthielten nachstehende rocentige Mengen Schwefel.

Frau	von	93	Jahren,	grau, früher blond	4,32
„	„	„	„	schwarzbraun	4,17
„	„	87	„	grau	4,76
„	„	84	„	weiss	4,30
„	„	81	„	„	5,76
„	„	71	„	grau	4,08
Mann	„	80	„	weiss	4,62
„	„	49	„	schwarzbraun, etwas grau	4,63

Frau von	40	Jahr.,	schwarzbr. (meist ausgefallen)	3,92
„ „	„	„	„	3,09
Mann „	32	„	braun	4,40
„ „	„	„	„	4,37
„ „	„	„	„	4,36
„ „	30	„	roth	8,28
„ „	„	„	„	7,77
„ „	„	„	„	8,14
Mädchen von	20	Jahren,	hellblond	4,22
„ „	„	„	„	4,17
Jüngling „	18	„	roth	4,21
„ „	„	„	„	4,12
Knabe von	16	Jahren,	braun	4,31
„ „	„	„	„	4,27
„ „	„	„	„	4,29
„ „	15	„	„	4,69
„ „	„	„	„	4,64
„ „	„	„	„	4,67
Mädchen v.	15	„	blond	4,27 4,31
Knabe von	14	„	hellbraun	4,32 4,40
„ „	12	„	„	5,00 4,82 4,82
„ „	12	„	roth	5,72 5,81
Mädchen v.	10	„	braun	4,37 4,28
Knabe von	10	„		4,68 4,67 4,62
„ „	10	„		3,86 3,83
„ „	9	„	roth	5,24 5,22 5,34
„ „	3	„	blond	4,25

Im Vergleich mit den Haaren lebender Menschen hat der Verf. auch die Haare von längst ausgestorbenen Raçen untersucht, die er selbst gesammelt, und zwar der altperuanischen (an 400 Jahre alt) und der Titicaca-Raçe (an 1000 Jahre alt). Die ersteren Skelette waren eigentlich Mumien, an denen die Haare fest auf der eingetrockneten Kopfhaut sassen, die letzteren waren nur Knochenreste und in der erhaltenen Kopfhaut sassen tief schwarzbraune Haare, etwas brüchig und weniger gut erhalten.

Der procentige Schwefelgehalt betrug:

in den Haaren der altperuanischen Raçe	3,89	
	3,62	
„ „ „ „ Titicaca-Raçe	4,39	
	4,46	

Um die *Hygroskopie* der Haare zu prüfen, wurden dieselben mit Weingeist etwas abgewaschen, dann bei 80° R. völlig getrocknet und drei Tage in lose bedecktem Gefäss stehen gelassen. Die Gewichtszunahme betrug bei den Haaren:

einer Frau	von 93	Jahren,	grau	14,2	p. C.
„ „	„ „	„	schwarzbraun	12,8	„
„ „	„ 87	„	grau	5,77	„
„ „	„ 84	„	weiss	10,93	„
„ „	„ 71	„	grau	13,5	„
eines Mannes	v. 32	„	braun	9,0	„
				9,3	„
„ Knaben	v. 15	„	„	10,4	„
				10,1	„
				9,9	„
der altperuanischen Raçe				10,21	p. C.
				9,73	„
„ Titicaca-Raçe				8,96	„
				9,34	„

Der Schwefelgehalt in den *Haaren der Säugethiere* war folgender in 100 Theilen:

Haase, vom Rücken	3,06	3,06
„ vom Bauch	3,15	3,09
Hauskaninchen, gemengt	3,13	3,10

Gemse, vom Fuss	5,10	4,97	
Reh	2,08	2,13	
„ von Rücken und Seite	1,22	1,19	
Schaafwolle, gemengt	0,92	0,81	
Pferd, weiss, Mähne	3,80	4,01	3,85
„ „ Schweif	3,52	3,36	3,30
„ „ Seite	3,73		
„ hellbraun	3,84	3,71	
Schwein, Rücken	3,44	3,41	3,40
„ Seite	3,40		
Pudel	4,17	4,06	
Hühnerhund	3,91	4,00	
Fuchs, Rücken	3,81	3,70	
Bär	3,88	3,91	

Nach Scheerer und v. Laer erhält man bei der Digestion der Haare oder Hornsubstanz mit verdünntem Kali eine braune Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure zuerst Proteïn, dann (nach v. Laer) Bioxyproteïn niederschlägt. Der Verf. wiederholte diese Versuche und fand, dass wenn die Kalilösung erst bis zur schwach sauren Reaction mit Essigsäure versetzt wird, ein brauner schwefelhaltiger Niederschlag entsteht, darnach bei mehr Zusatz von Essigsäure ein gelber ebenfalls schwefelhaltiger. Fügt man gleich viel Essigsäure hinzu, so fällt mit dem braunen etwas vom gelben Niederschlag zu Boden.

Beide Niederschläge sind in Kali wieder löslich und durch Essigsäure daraus fällbar. Sie wurden aus den braunen Haaren eines 14jährigen Knaben dargestellt, mit Alkohol und Aether gewaschen und enthielten dann in 100 Theilen:

der braune 1,21 und 1,20, der gelbe 1,03 und 1,10 Schwefel;

die Haare enthielten überhaupt 4.32 und 4,40 p. C. Schwefel.

Schildpatt. eben so behandelt, enthielt:

im braunen 1,66 und 1,53, im gelben 1,52 p. C.

das ganze Schildpatt enthielt 1,98 und 1,99 p. C. Schwefel.

Haare, die zwischen den Muskeln des Oberschenkels eines Ochsen gefunden wurden, waren grünlich braun und enthielten 1,00 und 1,07 p. C. Schwefel.

2. *Horn*, *Klauen*, *Nägel*, *Hufe*, *Fischbein* hatten nachstehenden procentigen Schwefelgehalt:

Horn des Ochsen	3,00	3,08
„ der Antilope	1,17	1,30
„ des Schaafes	1,72	1,75
„ der Gemse	3,20	
„ des Steinbocks	3,21	3,30
„ des Nashorns	3,19	3,20
Klaue des Hasen	2,91	2,90
„ des Rehes	3,02	3,02
„ der Gemse	1,50	1,42
„ des Schafes	1,12	1,28
„ des Elenn	0,86	0,88
„ des Ochsen	1,51	1,37
„ des Kalbes	1,51	1,71
„ des Hundes	2,80	2,69
„ des Fuchses	2,73	2,81
„ des Bären	1,25	1,48
Nägel des Menschen	2,71	2,74
do. hypertrophisch	2,19	2,05
Fischbein	3,44	3,54
Haut der Ringelnatter	0,88	0,87 (abgeworfen)
„ der Kreuzotter	0,83	(ditto.)

3. *Fett und Aschengehalt.*

Name des Thieres.	in 100 Th.		Die Asche enthielt in 100 Th. Salze		In der Asche waren enthalten	
	Fett.	Asche.	lösliche.	unlösliche.	an Basen.	an Säuren.
Braune Haare eines Mannes (48 Jahr)	5,77	0,24			Cu, Mg, Alkali, Eisen	S, P, Cl, Si
Rothe „ „ „ (31 Jahr)	3,40	0,41	54,5	45,5	eben so	eben so
Braune „ „ Knaben (12 Jahr)	3,40	1,78	52,4	47,6		
Feldhase, Haar	3,37	1,81	30,8	69,2		
Schaaf, Haar	4,43	0,80	51,0	49,0		
Pferd, hellbraune Mähne	0,023	0,162	55,5	44,5		
„ Schweifhaar	0,56	1,15	51,22	48,78	von den menschlichen Haaren nur wenig verschieden, bei den Pferden etwas mehr Chlor.	
„ Seitenhaar	0,62	0,88	37,5	62,5		
Schwein, Rückenborste	2,70	2,03	40,0	60,0		
„ Seitenborste	0,25	1,83	54,54	45,45		
Fuchs, an der Katte (8 Jahr alt), ausgefallene Winterhaare	4,54	4,09	55,5	44,5		
Horn des Ochsen	2,10	2,50	46,3	53,7	vorherrschend CaÖ und MgÖ, Si, wenig Phosphate, kein Chlor und Eisen	
„ des Büffel	0,22	2,98	68,4	31,6		
Klauen des Elenn		1,72				
Haut der Ringelnatter	7,0	2,3				

Die durch Alkohol und Aether ausgezogenen Fette der Haare waren, wie schon v. Laer angiebt, Elain, Margarin und freie Margarinsäure, nur in den ausgefallenen einer 40jährigen Frau fand sich ein in kaltem unlösliches stickstoffhaltiges Fett von den Eigenschaften der Cerebrinsäure.

LX.

Ueber die sogenannten Jalappaharze.

Das Detail seiner Untersuchungen über die beiden Jalappenharze, deren Resultate schon früher (s. dies. Journ. LXIV, 174) kurz mitgetheilt wurden, hat W. Mayer nun ausführlich (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 129) veröffentlicht. Wir entnehmen daraus zur Ergänzung des früheren Folgendes:

Das *Jalappin* wird am besten aus dem rohen Harz folgendermassen rein dargestellt: man löst das rohe Harz in viel Weingeist, setzt Wasser zu bis zur beginnenden Trübung, kocht mit frisch geglühter Knochenkohle, wiederholt dasselbe mit dem Filtrat und versetzt die Flüssigkeit mit Bleizucker und Ammoniak, so lange noch ein schmutzig grünbrauner Niederschlag entsteht. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, die geringe Menge Schwefelblei entfernt und das gelbe Filtrat abdestillirt. Nachdem das ausgeschiedene Harz mehrmals mit kochendem Wasser durchgeknetet ist, löst es sich völlig in reinem Aether und bleibt beim Verdunsten des Aethers weiss, geruch- und geschmacklos, aber nicht völlig rein zurück. Denn bei Behandlung mit Alkalien liefert es eine nach Johannisbrod riechende Jalappinsäure, welche durch wiederholte Destillation mit Wasser von dem Geruch zu befreien ist. Das rohe Harz enthält die flüchtige, riechende Säure theils im ungebundenem Zustande, theils an einen organischen Stoff gebunden, aber stets in geringer Menge, wiewohl hartnäckig anhängend.

Das Jalappin ist unkrystallisirbar, schwach gelblich gefärbt, gepulvert weiss, in dünnen Schichten durchsichtig, wasserfrei, bei 100° spröde, schmilzt über 150° zu einem gelblichen klaren Syrup, geruch- und geschmacklos, in alkoholischer Lösung kaum sauer reagirend. Wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Die Analysen des auf verschiedene Arten dargestellten Jalappins gaben sehr gut übereinstimmende Resultate und

dienten somit zur Gewähr für Homogenität und Reinheit der Substanz. Das Mittel von 7 Analysen für 100 Th. war

		Berechnet.
C	56,52	56,66
H	8,18	7,77
O	35,30	35,57

nach der Formel: $C_{68}H_{56}O_{32}$.

Alkalien und alkalische Erden lösen in der Hitze das Jalappin schnell auf, indem sie daraus eine Säure bilden. Durch starke Mineralsäuren wird das Jalappin in Zucker und einen fettartigen Körper zerlegt.

Die *Jalappinsäure* gewinnt man am bequemsten durch Kochen von Jalappin mit Barytwasser, Ausfällen des Ba durch $\ddot{S}$, Behandeln der Lösung mit $\dot{P}b\dot{H}$ und darauf mit HS. Die auf sehr verschiedene Weise gereinigte Säure zeigt im Mittel aus 6 gut übereinstimmenden Analysen folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

		Berechnet.
C	54,38	54,62
H	8,34	7,89
O	37,28	37,49

nach der Formel: $\dot{H}_2C_{68}H_{56}O_{32}$

woraus sich ergiebt, dass die Jalappinsäure aus Jalappin dnrch Aufnahme von 3 At. Wasser entstand.

Die Jalappinsäure ist unkrystallisirbar, schwach gelblich, durchscheinend, glänzend spröde, erweicht über 100°; schmilzt bei 120°, ist geruchlos, von kratzendem dann süsslichem Geschmack und stark sauer reagirend. Sie ist sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol und Aether löslich, ihre Lösung wird nur durch basische Bleisalze gefällt. Aus den kohlensauren Alkalien und Erden treibt sie $\ddot{C}$ aus und bildet drei Reihen von Basen je nach der Menge der Basis, welche aus dem Glucosid die Säure erzeugte. Die Salze sind alle amorph und leicht entstehen Gemenge der einen Reihe mit einer andern; daher ist nur das Verhalten der Jalappinsäure gegen Baryt näher untersucht. Man erhielt Verbindungen, in denen je nach der Dar-

stellungsweise der Barytgehalt zwischen 9,6 und 24 p. C. schwankte.

Jalappinol ist der weisse fettartige Körper, welcher durch Behandlung des Jalappins oder der Jalappinsäure mit Mineralsäuren neben Zucker entsteht. Die Darstellung desselben gelingt am besten, wenn man zu der concentrirten Lösung von Jalappinsäure $^1/_2$ Volum rauchende Salzsäure hinzufügt und 6—8 Tage stehen lässt. Den Brei verfilzter Krystalle wäscht man auf dem Filter mit kaltem Wasser aus und schmilzt ihn 2—3 mal in heissem Wasser um. Das so gewonnene Jalappinol ist krystallinisch, hart und spröde, schmilzt bei 62—62,5° zu einer weissen Masse, löst sich nur wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, die Lösung reagirt schwach sauer; es ist geruchlos, von kratzendem Geschmack und bringt auf Papier Fettflecke hervor. Die Analyse ergab die Zusammensetzung im Mittel aus 5 Analysen:

		Berechnet.
C	68,65	68,82
H	11,33	11,11
O	20,02	20,07

nach der Formel: $C_{32}H_{31}O_7$.

Behandelt man Jalappinol mit Aetzkali oder Baryt, so wandelt es sich in eine Säure, *Jalappinolsäure*, um, die mit der Base sich verbindet und durch Säuren wieder ausgeschieden folgende Eigenschaften besitzt: bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, schmilzt bei 64—64,5°, strahlig krystallinisch, geruchlos, kratzend von Geschmack, macht Fettflecke, löst sich in Weingeist und Aether, krystallisirt daraus und besteht aus $C_{32}H_{30}O_6$, an Basen gebunden aus $C_{32}H_{29}O_5$. Sie liefert krystallisirte Salze mit Kali, Ammoniak, Baryt, amorphe mit Kupferoxyd und Bleioxyd.

Bei der Darstellung der Jalappinolsäure mittelst Barytwasser erhält man, wenn rohes Jalappinol angewendet war, aus der Mutterlauge des jalappinolsauren Baryts ein leichter lösliches Barytsalz in seidenglänzenden weissen

Nadeln, die süsslich kratzend schmecken, leicht schmelzen und folgende Zusammensetzung haben:

C	50,59	50,53				
H	7,51	7,42				
Ba	11,87	—	11,42	11,65	11,76	11,62

Die organische Substanz, durch Essigsäure abgeschieden von dem Baryt, und aus Wasser umkrystallisirt, bildet weisse, lange, dünne Nadeln, die seidenglänzend, geruchlos sind, schwach sauer reagiren, bei 80° schmelzen und aus

			Berechnet.
C	56,44	—	56,56
H	8,81	8,78	8,41

nach der Formel: $C_{56}H_{50}O_{26}$

bestehen. Mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, zerlegen sie sich in Jalappinol und Zucker, man kann sie daher betrachten als eine Jalappinsäure, welche neben derselben Menge Paarling ($C_{32}H_{29}O_5$) nur 2 statt 3 Atome Zucker enthält, die also aus $C_{32}H_{29}O_5 + 2.C_{12}H_{10}O_{10} + \dot{H}$ besteht $= C_{56}H_{50}O_{26}$.

LXI.

Ueber die Umwandlung des Toluol in Benzoëalkohol und in Toluylsäure.

Von

S. Cannizzaro.

(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 14.) p. 517.)

Mehrere Chemiker haben die dem Aceten homologen Kohlenwasserstoffe C_nH_{n+2} als Ausgangspunkt der Alkoholreihen betrachtet und sie als Verbindungsglieder derselben angenommen. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu beweisen, ist es nöthig zu zeigen, dass mit Hülfe dieser Kohlenwasserstoffe der correspondirende Alkohol und die

säure $C_nH_nO_4$ der unmittelbar höheren Reihe erhalten werden kann. Es müsste z. B. das Aceten einerseits in Methylalkohol andererseits in Essigsäure sich verwandeln lassen.

Die Frage wäre entschieden, wenn man nachweisen könnte, dass das einfach gechlorte Acetenchlorür identisch mit Methylchlorür ist, da aus diesem Methylalkohol und Methylcyanür oder Acetonitril erhalten werden kann, welch letzteres sich durch Einwirkung der Alkalien in Ammoniak und Essigsäure spaltet. Man hat ihre Identität lange Zeit angenommen, ohne sie durch Versuche bestätigt zu haben, neuerdings dieselbe aber in Zweifel gezogen, da man bis heute noch nicht im Stande war, aus einem Kohlenwasserstoff C_nH_{n+2}, den Alkohol oder die Säure $C_nH_nO_4$ der höheren Reihe zu erhalten.

Das Studium des Benzoëalkohols und der zahlreichen Analogien, welche ich zwischen diesem und den gewöhnlichen Alhoholen fand, brachte mich zu folgendem Schluss: Das Toluol steht zum Benzoëalkohol und zur Toluylsäure in demselben Verhältniss, wie das Aceten zum Methylalkohol und zur Essigsäure, wäre es nicht möglich, dass das einfach gechlorte Toluol identisch mit Benzäthylchlorür sei? Andererseits würde dann bewiesen sein, dass man vom Toluol zum Benzoëalkohol und zur Toluylsäure gelangen könne.

Ich erhielt auch wirklich durch Einwirkung von Chlor auf Toluol das Toluolchlorür $C_{14}H_7Cl$, welches nicht nur die Zusammensetzung des Benzäthyls hat, sondern auch identisch mit ihm ist und leicht in Benzoëalkohol und Toluyl umgewandelt werden kann.

Das zu meinen Versuchen verwendete Toluol war durch fractionirte Destillation aus dem Benzin des Handels erhalten worden, indem ich das zwischen 108 und 115° Uebergehende auffing. Das Toluolchlorür stellte ich dar durch wiederholte Destillation dieses rohen Toluols in einem Strome von trocknem Chlorgas. Das Destillationsprodukt wurde zuerst mit einer concentrirten Kalilauge dann mit Wasser behandelt, über Chlorcalcium getrocknet

und von Neuem destillirt. Durch Aufsammlung des Destillationsprodukts von constantem Siedepunkt erhält man endlich Toluolchlorür. Dieser Körper ist hinsichtlich seiner elementaren Zusammensetzung, die zufolge der Analyse durch $C_{14}H_7Cl$ ausgedrückt ist, und seine physikalischen Eigenschaften und Reactionen identisch mit Benzäthylchlorür. Beide Verbindungen haben denselben Siedepunkt (175 bis 176°) und die gleiche Dichtigkeit im flüssigen Zustande (1,117 bei 0°). Sie zersetzen sich unter denselben Umständen und geben dabei identische Produkte. Durch Einwirkung einer alkalischen Kalilösung erhielt ich aus denselben einen gemischten Aether, d. h. ein Doppeloxyd von Aethyl und Benzoyl von der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Durch Behandlung mit essigsaurem Kali zersetzen sich beide in Chlorkalium und in essigsaures Benzäthyl, welches mit alkoholischer Kalilauge erwärmt in Essigsäure und Benzoëalkohol zersetzt wird. Die Identität des so dargestellten Produktes mit Benzoëalkohol ist durch die Elementaranalyse, welche zu der Formel $C_{14}H_8O_2$ führte, und durch Vergleichung der Eigenschaften beider Körper festgestellt worden. Erhitzt man nämlich das vom Toluol derivirende Produkt mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich Bittermandelöl, welches ich im vollkommen reinem Zustande, nach Bertagnini's Methode mittelst doppelt schwefelsaurem Natron ausgeschieden habe. Es ist dies dieselbe Art der Zersetzung wie die, welche ein auf gewöhnliche Weise erhaltener Benzoëalkohol erleidet.

Dies Alles möchte genügend beweisen, dass das Toluol in Chlorbenzäthyl und in essigsaures Benzäthyl und endlich in Benzoëalkohol verwandelt werden kann.

Der folgende Versuch zeigt, dass man vom Toluol zur Säure der nächsten höheren Reihe, d. h. zur Toluylsäure, gelangen kann. Um diese Umwandlung zu bewirken, stellte ich zunächst das Benzäthylcyanür dar, indem ich einfach gechlortes Toluol und Cyankalium, beide in alkoholischer Lösung, zusammen kochte, bis sich kein Chlor-

lium mehr niederschlug. Es wurde alsdann die Flüssigkeit filtrirt und zur Entfernung des grössten Theil des Alkohols destillirt, bis sich in derselben zwei getrennte Schichten bildeten, deren obere das Benzäthylcyanür ist.

Kocht man letzteres Produkt anhaltend mit concentrirter kaustischer Kalilösung, so zersetzt sich die oben auf schwimmende ätherische Flüssigkeit nach und nach unter Ammoniakentwicklung und verschwindet endlich gänzlich. Durch nachheriges Sättigen des Alkalis mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, scheidet sich die Toluylsäure in mehr oder weniger gefärbten, krystallinischen Blättchen aus. Um die rohe Säure zu reinigen, löst man dieselbe in Barytwasser, schlägt den überschüssigen Baryt durch einen Strom von Kohlensäure nieder, concentrirt die Lösung des Barytsalzes und zersetzt sie abermals mit Chlorwasserstoffsäure, löst den Niederschlag in Aether und lässt verdampfen.

Die Elementaranalyse der Säure und ihres Silbersalzes führte zu den Formeln:

$C_{16}H_8O_4$ (freie Säure)

$C_{16}H_7AgO_4$ (Silbersalz)

übereinstimmend also mit der der Toluylsäure.

Die auf diese Weise dargestellte Säure krystallisirt in weissen Nadeln oder in perlmutterglänzenden Blättchen. Sie schmilzt noch unter 100°, bei höherer Temperatur destillirt sie ohne wahrnehmbare Zersetzung. Ihr Dampf reizt ebenso wie der der Benzoësäure. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem, aber mehr in warmem Wasser, die Lösung reagirt sauer.

Es kann allerdings die Frage entstehen, ob die hier beschriebene Säure nicht etwa nur isomer mit der Toluylsäure ist, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cymen entsteht. Das einzige was zu Zweifeln Veranlassung geben könnte ist die leichtere Schmelzbarkeit der von mir beschriebenen Säure, die aber von Spuren fremder Substanzen herrühren kann.

Jedenfalls ist durch die Versuche bewiesen, dass ein Kohlenwasserstoff wie das Toluol sich Kohlenstoff und

Sauerstoff aneignen kann, um sich in eine Säure der nächst höheren Reihe zu verwandeln; eine Thatsache, von der bisher kein Beispiel bekannt war.

LXII.
Ueber das Populin.

Zu dem in einer frühern Mittheilung (s. d. Journ. LV, pag. 321) veröffentlichten Resultat über das Verhalten des Populins hat Piria (aus *il nuoro Cimento* in Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 375) noch Folgendes mitgetheilt:

Das aus Wasser oder Weingeist krystallisirte Populin ist eine leichte weisse Masse, die sich in 1896 Th. Wasser von $+9^0$, besser in heissem und in Alkohol, kaum in Aether löst. Unter 100^0 verliert es seine 4 Atome Krystallwasser und bei 180^0 schmilzt es zu einer farblosen glasartig erstarrenden Masse. Stärker erhitzt giebt es stechende Dämpfe (von wahrscheinlich Benzoësäure) und bei 220^0 bräunt es sich, weiterhin zersetzt es sich unter Bildung aromatischer entzündlicher Dämpfe und Hinterlassung von Kohle.

Mit faulendem Caseïn und kohlensaurem Kalk in Berührung zersetzt sich das Populin in der Wärme nach längerer Zeit in Saligenin, milchsauren und benzoësauren Kalk.

Die schon früher (a. a. O. p. 322) erwähnte Zerlegung des Populins mittelst Barytwasser lieferte 28,90 p. C. Benzoësäure (die Rechnung verlangt 28,64 p. C.). Das dabei ausgeschiedene Salicin hatte alle Eigenschaften (spec. Gew., Löslichkeit und Rotationsvermögen) wie das natürliche Salicin.

Erhitzt man alkoholische Lösung von Ammoniak mit Populin in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, so bildet sich Salicin, Benzoëäther und Benzamid. Ammoniakgas wirkt bei 150^0 noch nicht auf Populin.

Verdünnte Salpetersäure zersetzt erst nach längerem Kochen das Populin, indem sich salicylige Säure entwickelt. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. verwandelt das Populin in *Benzohelicin*, und man erhält dies am besten, wenn 1 Th. Populin mit 10—12 Th. Salpetersäure behandelt wird. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Benzohelicin aus und noch mehr erhält man davon, wenn die saure Mutterlauge mit Wasser verdünnt wird. Löst man Benzohelicin in siedendem Wasser, so beginnt in dem Filtrat sogleich die Krystallisation und pflanzt sich in der nachlaufenden Lösung fort; wird das Ausgeschiedene wieder in Lösung gebracht, so giebt die allmählich erkaltende Flüssigkeit eine gallertartige Masse.

Die Lösung des Benzohelicins in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und entwickelt beim Verdünnen mit Wasser den Geruch nach salicyliger Säure und entfärbt sich. Dasselbe geschieht beim Kochen des Benzohelicins mit Salzsäure, indem beim Erkalten Benzoësäure auskrystallisirt. In siedenden Aetzalkalien löst sich Benzohelicin mit goldgelber Farbe, die Lösung giebt bei Zusatz von Säuren salicylige Säure, Benzoësäure und enthält Traubenzucker. Durch Emulsin wird Benzohelicin nicht zersetzt.

Nach diesem Verhalten ist also das Benzohelicin dem Populin ähnlich zusammengesetzt und unterscheidet sich von letzterm durch ein minus von 2 H. Die Analyse ergab

			Berechn.	Atome.
C	61,76	62,84	61,86	40
H	5,17	5,29	5,15	20
O	33,07	32,87	32,99	16

darnach erklärt sich seine Zerlegung so:

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{16}}_{\text{Benzohelicin.}} \text{ und } 4\dot{H} = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylige Säure.}}, \underbrace{C_{14}H_5O_3\dot{H}}_{\text{Benzoë-säure.}} \text{ und } \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker.}}$$

Die Entstehung des Benzohelicins aus dem Populin geht demnach so vor sich, dass Salpetersäure dem im Populin enthaltenen Saligenin 2 Atome H entzieht und die dadurch gebildete salicylige Säure mit der Benzoësäure und dem Traubenzucker verbunden bleibt und so das Benzohelicin darstellt.

Das Benzohelicin verhält sich zu dem Helicin wie Salicin zu Populin. Kocht man Benzohelicin mit Magnesia und Wasser, so erhält man benzoësaure Magnesia und Helicin. Letzteres krystallisirt aus der Lösung mit allen Eigenschaften des aus Salicin früher dargestellten Helicins und spaltet sich auch durch Säuren, Alkalien und Emulsin in salicylige Säure und Traubenzucker.

Wird Populin mit gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt, so entwickelt sich lebhaft salpetrige Säure und die gelbe Lösung giebt nach angemessener Concentration gelbliche Krystalle, wahrscheinlich Nitrobenzóësäure und Pikrinsäure, die Mutterlauge aber enthält Oxalsäure.

Der Verf. zieht aus seinen Versuchen in Bezug auf die Zersetzung gepaarter Verbindungen oder deren Entstehung folgenden allgemeinen Schluss: die Wassermengen, welche bei Spaltung einer gepaarten Verbindung aufgenommen werden oder die bei der Paarung von Körpern austreten, sind $= 2\,(n-1)$, wo n die Anzahl der Bestandtheile, die sich paaren, bezeichnet. Also wenn 3 Körper sich paaren, treten 4 Aeq. $\dot{H}$ aus, wenn 5 Verbindungen sich paaren, treten 8 Aeq. $\dot{H}$ aus. Beispiele für das Ausscheiden oder Aufnehmen von $4\dot{H}$ bieten die oben erwähnten Stoffe dar, Beispiele für das Ausscheiden von 8 At. $\dot{H}$ bietet das Amygdalin, welches bestehend betrachtet werden kann, aus

1 Aeq.	Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$
1 „	Ameisensäure	$C_2H_2O_4$
1 „	Ammoniak	H_3N
2 „	Traubenzucker	$C_{24}H_{24}O_{24}$
		$C_{40}H_{35}O_{30}N$
	minus $8\dot{H}$	H_8O_8
	Amygdalin =	$C_{40}H_{27}O_{22}N$

LXIII.

Ueber die oxydirenden Eigenschaften des Perchloräthers.

Von

F. Malaguti.

(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 17.) p. 625.)

Wenn man ein ameisensaures Alkali mit einem gleichen Aequivalente Perchloräther destillirt, so erhält man den Chlorkohlenstoff (C_4Cl_4), Kohlensäure, Wasser und alkalisches Chlorür. Bei dieser Reaction wird offenbar das Alkalimetall durch einen Theil des Chlors aus dem Perchloräther verbrannt, während der Sauerstoff des letzteren in Verbindung mit dem des Salzes die übrigen Element der Ameisensäure vollkommen oxydirt. Es geht dabei eine Umwandlung nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_4Cl_5O + \underbrace{C_2HMO_4}_{\text{Ameisensaures Alkali.}} = \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}} + C_4Cl_4 + MCl$$

Diese Reaction des Perchloräthers steht aber nicht vereinzelt da, denn ich erhielt bei Destillation von geschmolzenem essigsauren Natron mit demselben analoge Resultate, indem sich dabei Chlorkohlenstoff (C_4Cl_4), krystallisirte Essigsäure, Chlornatrium ohne Spuren von kohlensaurem Natron und ein Gemenge aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoffgas bildete, wie die Gleichung zeigt

$$2C_4Cl_5O + 2C_4H_3NaO_4 = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{2C_4Cl_4}_{\text{Kohlenstoffchlorür.}} + 2NaCl + \begin{cases} 2CO_2 \\ 2CO \\ 2H \end{cases}$$

Bei dieser Reaction finden 2 auffallende Erscheinungen statt, wovon nur eine vorausgesehen werden kann. Legt man in diesem Falle dem Perchloräther verbrennende Eigenschaften bei, so mussten unvollkommene Verbren

nungsprodukte, wie z. B. Kohlenoxyd, auftreten, aber die Bildung der krystallisirten Essigsäure war nicht vorauszusehen.

Das Auftreten dieser Säure liess mich vermuthen, und der Versuch hat dies bestätigt, dass der Perchloräther nur auf Salze der flüchtigen Säuren wirkt, und dass alle organischen Alkalisalze dieser Säuren sich wie die essigsauren Verbindungen verhalten werden. Ich erhielt auch in der That bei Behandlung der citronsauren, weinsauren etc. Verbindungen keine, dagegen mit den Verbindungen der Butter-, Valerian-, Benzoë-, Bernstein-, Pyrocitronen-, Phthalinsäure, der Camphersäure und der Salicylsäure die besten Resultate. Alle diese Salze gaben bei Destillation mit Perchloräther Kohlenstoffchlorür, ursprüngliche Säure, alkalisches Chlorür ohne kohlensaures Salz und ein Gasgemenge aus Kohlensäure und brennbaren Gasen.

Auch ist zu bemerken, dass die Salze der zweibasischen Säuren statt der ursprünglichen Säuren die wasserfreie Säure und Wasser geben. So erhält man z. B. bei der Destillation eines camphersauren Alkalis mit Perchloräther, statt der Säure, Wasser und schöne Nadeln von wasserfreier Camphersäure. Da die wasserfreien Säuren plus Wasser die ursprünglichen Säuren repräsentiren, so folgt, dass die Reaction der zweiatomigen Salze dieselbe wie die der einatomigen ist.

Im Laufe meiner Untersuchung fand ich nur eine Ausnahme. Es ist nämlich die Art der Zersetzung der salicylsauren Alkalisalze im Ganzen dieselbe wie die der andern Salze, nur bildet sich fast keine Salicylsäure, dagegen verschiedene in Alkalien lösliche Substanzen, welche ich nicht näher untersucht habe. Auch bei anderen als den alkalischen Salzen zeigt sich die verbrennende Wirkung des Perchloräthers. So erhielt ich bei Behandlung des essigsauren Baryts, essigsauren Bleioxyds und des buttersauren Kalkes mit Perchloräther dieselben Resultate, anders dagegen verhielt sich das essigsaure Kupferoxyd, dessen leichte Zersetzbarkeit in der Wärme nicht die Einwirkung des Perchloräthers gestattete.

Das Resultat meiner Versuche ist daher folgendes:

Bei Einwirkung des Perchloräthers auf ein Salz einer ganischen flüchtigen Säure tritt eine Doppelzersetzung n, es bildet sich Kohlenstoffchlorür, das Metall des Salzes rbindet sich mit Chlor, während sich die übrigen Elemente so gruppiren, dass sich normale Säure, Kohlensäure d brennbare Gase bilden.

Der von Regnault entdeckte Perchloräther giebt daher ein gutes Mittel an die Hand, manche bisher schwer darzustellende Verbindungen leicht zu erhalten, so z. B.

Kohlenstoffchlorür	C_4Cl_4,
Kohlenstoffsesquichlorür	C_6Cl_6,
Kohlenstoffacichlorid (Chloroxäthose)	C_4Cl_2O,
Gechlortes Aldehyd	$C_4Cl_4O_2$.

Durch Behandlung der Chloroxäthose mit Brom in der nne erhält man den bromhaltigen Perchloräther = Cl_3OBr_2.

Fängt man das Produkt der raschen Destillation des rchloräthers in Wasser auf, so erhält man eine sehr ine Auflösung von Chloressigsäure = $C_4Cl_2HO_4$.

Ersetzt man das Wasser durch Alkohol, so erhält man n Aether der Chloressigsäure = $C_4H_5O, C_4Cl_2O_3$, wendet an statt des Alkohols Ammoniak an, so hat man das loracetamid = $C_4Cl_3H_2NO_2$.

LXIV.

Über die Insolinsäure, ein Oxydationsprodukt der Cuminsäure.

Von

A. W. Hofmann.

(Compt. rend. t. XLI, 1855. (No. 18.) p. 718.)

Als ich versuchte, die Cuminsäure durch Kochen mit romsäure zu reinigen, bemerkte ich, dass erstere dadurch

eine forschreitende Veränderung erleidet. Wird dieselbe während 24 Stunden mit Chromsäure behandelt, so ist sie vollständig in eine in Alkohol und Aether unlösliche, in Wasser fast unlösliche neue Säure umgewandelt, welcher ich den Namen Insolinsäure gegeben habe.

Auf gewöhnliche Weise gereinigt, ergab sich für die neue Säure die Zusammensetzung nach der Formel:

$$C_9H_4O_4.$$

Die Analyse ihrer Salze zeigte aber, dass sie eine zweibasische Säure ist, ihre Formel also verdoppelt werden muss. Ich stellte folgende Salze dar.

Freie Säure	$C_{18}H_8O_8$
Silbersalz	$C_{18}(H_6Ag_2)O_8$
Kupfersalz	$C_{18}(H_6Cu_2)O_8 + HO, CuO.$
Barytsalz	$C_{18}(H_6Ba_2)O_8$
Kalksalz (bei 100° C.)	$C_{18}(H_6Ca_2)O_8 + 6HO$
— (bei 130°)	$C_{18}(H_6Ca_2)O_8$
Kalisalze { neutrales	$C_{18}(H_6K_2)O_8$
Kalisalze { saures	$C_{18}(H_7K)O_8$
Kali-Natrondoppelsalz	$C_{18}(H_6KNa)O_8$

Diese Säure an und für sich betrachtet ist von wenig Interesse. dagegen wichtig hinsichtlich des Zusammenhanges, welchen sie mit andern Körpern darbietet. Schon vor einigen Jahren hat Gerhardt gezeigt, dass eine Reihe zweibasischer Säuren existirt, welche 8 Atome Sauerstoff enthalten, und welche viele Analogien zeigen mit der Reihe der einbasischen 4 Atom Sauerstoff enthaltenden Säuren, mit der Reihe der sogenannten fetten Säuren, deren erstes Glied die Ameisensäure ist.

Beide Reihen zeigen einen innigen Zusammenhang, denn es haben Versuche gezeigt, dass man leicht von der einen zur anderen gelangt; so kann man nach Dessaignes die Buttersäure durch oxydirende Mittel in Bernsteinsäure verwandeln.

Folgende Tabelle zeigt den Zusammenhang beider Reihen:

Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$		
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	Oxalsäure	$C_4H_2O_8$
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$	?	$C_6H_4O_8$

Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	Bernsteinsäure	$C_8 H_6 O_8$
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	Brenzweinsäure	$C_{10}H_8 O_8$
Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$	Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$
Oenanthylsäure	$C_{14}H_{14}O_4$	Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$
Caprylsäure	$C_{16}H_{16}O_4$	Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$
Pelargonsäure	$C_{18}H_{18}O_4$	?	$C_{18}H_{16}O_8$
Rutinsäure	$C_{20}H_{20}O_4$	Sebinsäure	$C_{20}H_{18}O_8$

Die Insolinsäure und ihre Bildungsweise zeigen, dass eine Reihe zweibasischer Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff besteht, deren Glieder zu der Reihe der einbasischen mit 4 Atomen Sauerstoff, deren erstes Glied die Benzoësäure ist, in demselben Verhältniss stehen, wie die Bernsteinsäure zur Buttersäure. Von beiden Reihen kennt man bis jetzt nur wenige Glieder; diese sind:

Benzoësäure	$C_{14}H_6 O_4$	?	$C_{14}H_4 O_8$
Toluolsäure	$C_{16}H_8 O_4$	Phthalinsäure / Terephthals.	$C_{16}H_6 O_8$
?	$C_{18}H_{10}O_4$	Insolinsäure	$C_{18}H_8 O_8$
Cuminsäure	$C_{20}H_{12}O_4$	?	$C_{20}H_{10}O_8$

Geht man bei der Vergleichung vom Kohlenstoff aus, so zeigt sich, dass die Insolinsäure der zwischen der Toluolsäure und der Cuminsäure stehenden noch unbekannten Säure entspricht. Ausser der Insolinsäure sind bis jetzt nur die Phthalinsäure Laurent's und die damit isomere Terephthalsäure von Caillot aus der Reihe der zweiatomigen Säuren bekannt, während die der Benzoësäure und der Cuminsäure in dieser Reihe entsprechenden Säuren noch nicht beschrieben worden sind.

Um die der Benzoësäure correspondirende Säure darzustellen, behandelte ich Cymen, welches durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Toluolsäure giebt, mit Chromsäure, erhielt aber nur Insolinsäure.

Während meines Aufenthalts in Paris machte mich Persoz aufmerksam auf einige von ihm vor 10 Jahren über die Oxydation des Cuminöls gemachte Versuche. Es scheint, dass Persoz der Insolinsäure begegnet ist, ohne sie jedoch untersucht zu haben.

LXV.

Ueber Methyluramin und seine Derivate.

Von

Dessaignes.

(Compt. rend. t. XLI. (No. 27.) 1855. pg. 1258.)

Vor 2 Jahren beschrieb ich unter dem Namen Methyluramin*) eine starke Base, welche durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kreatin und Kreatinin entsteht. Sie hat die Formel $C_4H_{14}N_6$ und kann als eine innige Verbindung von Harnstoff mit Methylamin weniger 1 Aeq. Wasser betrachtet werden. Das Kreatin kann als Glycollmethyluramin minus Wasser und das davon abstammende Sarkosin kann als das Glycollamid des Methylamins betrachtet werden. Es muss daher nach dieser Ansicht über die Constitution dieser Körper aus denselben leicht Methylamin erhalten werden können, was mir auch wirklich gelang.

Werden die Salze des Methyluramins mit Kalilösung erhitzt, so entwickeln sich reichlich alkalische Dämpfe, welche ich in Chlorwasserstoffsäure auffing. Aus der verdampften salzsauren Lösung entfernte ich durch absoluten Alkohol den grössten Theil des Salmiaks. Das in Alkohol lösliche Salz krystallisirt in schönen Blättern. Das Platindoppelsalz, welches ich durch Umkrystallisiren reinigte, enthielt Methylamin. Um aus dem Kreatin und Sarkosin Methylamin darzustellen, erhitzte ich dieselben mit Natronkalk und verfuhr dann ganz so, wie so eben angegeben. Aus dem Sarkosin erhielt ich das Methylamin aber auch noch durch eine andere Reaction.

Wird nämlich eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Sarkosin mit Bleisuperoxyd erhitzt, so zersetzt sich ersteres unter starkem Aufbrausen, die Flüssigkeit wird alkalisch und entwickelt einen betäubenden Geruch.

*) Dies. Journ. LXII, 216.

Die entstandene schwefelsaure Verbindung wurde durch Chlorbaryum in die Chlorverbindung übergeführt und diese mit Platinchlorid gemischt. Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen, sehr schönen hexagonalen Tafeln.

Wird endlich Kreatin durch Salpetersäure in der Wärme oxydirt, so bildet sich Ammoniak und eine schon von Chevreul beschriebene Base, welche er nicht analysirt hat. Sie ist ebenfalls Methylamin, ist aber in ihrem Platindoppelsalze schwer vom Platinsalmiak zu reinigen.

Bei der Analyse des auf verschiedene Weise erhaltenen Methylamins erhielt ich folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.		Berechnet.
C	5,20	4,82	4,67		C_2	5,06
H	2,81	2,70	2,74		H_{12}	2,53
N	5,43	5,42	5,15		N_2	5,90
Pt	41,22	41,26	41,80	41,96	Pt	41,56
Cl	44,93				Cl_6	44,93

I. ist aus Sarkosin mittelst PbO_2 dargestellt worden; II. aus Methyluramin und Kali; III. aus Kreatin und Salpetersäure und IV. aus Kreatin und Natronkalk.

Das Kreatin wird auch durch Erwärmen mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure zu schwefelsaurem Methyluramin oxydirt. Das Platindoppelsalz krystallisirt in schönen orangen Prismen. Die Analysen dieses Salzes gaben das Resultat:

		Berechnet.	
C	8,88	C_4	8,60
H	2,96	H_{16}	2,87
N	14,35	N_6	15,05
Pt	34,77	Pt	35,30
Cl	38,06	Cl_6	38,18

Das oxalsaure Methyluramin verwittert bei 100° und verliert 12,95 p. C. Wasser. Seine Basis hat alle Eigenschaften des Methyluramins, doch hatte das Platin- und das oxalsaure Salz derselben, ungeachtet wiederholten Umkrystallisirens, nicht ganz das Ansehen wie die entsprechenden Salze des aus Kreatin mittelst Quecksilberoxyd erhaltenen Methyluramins.

Wird durch eine wässrige Lösung von Kreatinin salpetrige Säure geleitet, so entsteht ein Aufbrausen, die Flüssigkeit bräunt sich und es bildet sich nach einigen Stunden ein reichlicher Niederschlag kleiner verworrener

und gelblicher Krystalle, welche sich mit der Zeit in der Flüssigkeit zu grossen Krystallen vereinigen. Sie sind das salpetersaure Salz einer neuen, sehr schwachen Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Durch Sättigen mit schwachem Ammoniak fällt daraus ein weisses, amorphes Pulver nieder, das sehr unlöslich in Wasser ist. Dieser Niederschlag, die Base, bildet nach dem Waschen und Trocknen eine zusammenhängende, leichte, zerreibliche Masse, deren Pulver sich zart anfühlt, beim Reiben elektrisch wird. Sie ist geschmacklos, löst sich in verdünnten Säuren beim schwachen Erwärmen und giebt beim Erkalten gut krystallisirte und wenig lösliche Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet kurze, stark gestreifte Prismen. Das Platindoppelsalz ist leicht löslich und krystallisirt in grossen Krystallen.

Die Analyse gab I. von der freien Base, II. vom salzsauren Salz und III. vom Platindoppelsalz:

	I.	Berechnet.			II.	Berechnet.	
C	34,46	C_{12}	33,64	C	25,18	C_{24}	24,40
H	5,24	H_{20}	4,67	H	5,50	H_{58}	4,90
N	38,14	N_{12}	39,29	N	27,40	N_{24}	28,40
		O_6	22,44			O_{12}	24,40
				Cl	17,95	Cl_6	17,90

	III.	Berechnet.	
C	13,06	C_{24}	13,09
H	2,83	H_{58}	2,63
N		N_{24}	15,27
O		O_{18}	13,09
Pt	26,34	Pt_3	26,86
Cl	29,31	Cl_{18}	29,04

Das chlorwasserstoffsaure Salz hat die Formel:

$$2(C_{12}H_{20}N_{12}O_6)3(H_2Cl_2)+6\,aq.$$

Das Platinsalz ist ebenfalls ein wasserhaltiges Sesquisalz. Die ungewöhnliche Zusammensetzung gestattet noch einige Zweifel an der Richtigkeit meiner Formel, die letztere wird aber unterstützt durch folgende Reactionen.

Die neue Base wird durch Erhitzen mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure bei 100° leicht zersetzt. Es bilden sich Oxalsäure, Chlorammonium und ein in langen glänzenden Prismen oder in Blättern krystallisirender Körper, welcher sich langsam in kaltem, leicht in warmem Wasser und etwas in Aether löst. Er schmeckt unangenehm, fast

etallisch, schmilzt leicht und ist ohne Zersetzung flüchtig, erbrennt mit Flamme ohne Rückstand und reagirt schwach auer. Er fällt weder Kalk-, Baryt-, Blei-, Kupfer-, Zinkalze, noch Quecksilberchlorid- und verdünnte Silberlösung. er Körper besitzt also alle Eigenschaften der von Liebig ntdeckten Substanz, welche in geringer Menge das Sarosin begleitet. Ich füge aber der Beschreibung hinzu, ass er in concentrirter Lösung salpetersaure Silber- und alpetersaure Quecksilberlösung niederschlägt.

Die Analyse gab die Resultate:

			Berechnet.
C	37,61	C_8	37,50
H	3,69	H_8	3,12
N	21,57	N_4	21,87
		O_6	37,51

Ihre Beziehungen zwischen dem Kreatinin und der nlöslichen Base einerseits und zwischen dieser Base und lem Liebig'schen Körper andererseits, lassen sich folgendermaassen ausdrücken:

2 Aeq. Kreatinin.

$$C_{16}H_{28}N_{12}O_4 + O_{14} = C_{12}H_{20}N_{12}O_6 + C_4O_8 + H_8O_4.$$

Die unlösliche Basis.

$$C_{12}H_{20}N_{12}O_6 + H_{16}O_8 = C_8H_8N_4O_6 + N_8H_{24} + C_4H_4O_8.$$

Bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Kreatin bildet sich eine kleine Menge eines weissen Pulvers, dessen Identität mit der beschriebenen Base dadurch bewiesen wird, dass es sich mit Chlorwasserstoffsäure bis 100° erwärmt in den Liebig'schen Körper verwandelt. Denselben Körper erhielt ich auch durch Verdunsten der sauren Mutterlauge, aus der sich die Krystalle des salpetersauren Salzes der neuen Base ausgeschieden hatten unter einer Glocke über Kalk.

LXVI.
Darstellung von Palmitinsäure aus Mafurra-Talg.

Von

d'Oliveira Pimentel und **J. Bouis.**

(Compt. rend. t. XLI, 1855 (No. 18) pag. 703.)

Die Einwohner von Mozambique bezeichnen mit dem Namen Talg von Mafurra eine durch warmes Wasser aus dem Samen einer in Europa noch wenig bekannten Frucht ausgezogene Fettmasse. Dieser Talg dient zur Seifenbereitung.

Die Mandeln von Mafurra, oder sehr wahrscheinlich Mafutra, sind mit einer dünnen rothen Haut überzogen, welche in der Mitte einen schwarzen Fleck hat. Eine Mandel wiegt im Mittel 0,660 Grm.; durch die geringste Pressung springt die Hülle ab, diese wiegt ungefähr 0,187 Grm., so dass der reine Kern 0,473 Grm. wiegt. Die Kerne haben die Grösse einer kleinen Cacaobohne, sind auf der innern Seite eben, auf der äussern convex, und theilen sich leicht der Länge nach in 2 Theile.

Ihr Geschmack ist sehr bitter und die daraus ausgezogenen Produkte behalten denselben mit Hartnäckigkeit zurück. Sie sind hart, beim Zerstossen entwickeln sie den charakteristischen Geruch des Cacao. Durch Pressen derselben gewinnt man nur eine sehr geringe Quantität des Fettes. Man muss siedendes Wasser oder Lösungsmittel zur Ausziehung desselben anwenden. Durch Aether oder Benzin kann man ungefähr 65 p. C. Fett aus dem gepulverten Samen ausziehen. Der zum Mästen sich eignende Oelkuchen enthält 4,3 p. C. Stickstoff.

Verschiedene Agentien ziehen aus dem Samen einen sehr bittern Extractivstoff aus, welcher durch Alkalien sehr dunkel gefärbt wird. Das in den Kernen enthaltene Fett ist von gelblicher Farbe, hat den Geruch der Cacaobutter und schmilzt schwieriger als Talg. Kochender Al-

kohol löst sehr geringe Spuren davon auf, warmer Aether löst das Fett leicht und aus der Auflösung scheiden sich beim Erkalten kleine, sternförmig gruppirte Krystalle aus. Durch Alkalien wird dasselbe unter Annahme einer braunen Farbe verseift, der grösste Theil des Farbstoffs bleibt aber in der alkalischen Lösung. Bleioxyd verseift das Fett ebenfalls.

Das hierbei entstehende Glycerin muss durch Behandeln mit Aether von der anhängenden bittern Substanz befreit werden. Die aus der Alkaliseife ausgeschiedenen Fettsäuren sind krystallisirt und bestehen aus einer flüssigen, sehr gefärbten Säure und einer festen, welche ungefähr 0,55 des Totalgewichts ausmacht.

Die flüssige Säure wird durch Behandeln mit Untersalpetersäure fest und giebt ein der Elaïdinsäure analoges Produkt. Bei der trocknen Destillation zersetzt sie sich in Kohlenwasserstoffe und in Sebinsäure. Sie bildet mit Bleioxyd ein in Aether lösliches Salz und zeigt alle Eigenschaften der Oleïnsäure.

Die feste Säure ist in reinem Zustande vollkommen weiss und schillernd. Sie erstarrt constant bei 60,5° und bildet dann eine sehr krystallinische, leicht zerbrechliche Masse. Ihre alkoholische Auflösung erstarrt beim Erkalten, ihr Ammoniaksalz ist in der Wärme löslich, unlöslich in der Kälte; ihre Kali- und Natronsalze sind perlmutterglänzend, sie werden durch Wasser zersetzt. Das Bleisalz schmilzt bei 115° und erstarrt zu einer opaken amorphen Masse. Ihr Aether schmilzt bei 24°. Diese Eigenschaften, so wie die Analysen der Säure, ihres Aethers, der Bleisalze und der Silbersalze zeigen, dass sie Aethal- oder Palmitinsäure = $C_{32}H_{32}O_4$ ist.

Die Verf. lenken schliesslich die Aufmerksamkeit auf die technische Anwendung dieses Talges und schlagen zur Reinigung die Behandlung desselben mit Schwefelsäure vor.

LXVII.

Ueber die Verbindungen des Wismuthoxyds mit der Chromsäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

No. I.

Setzt man zur Lösung eines Wismuthsalzes eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali, so erhält man bekanntlich einen gelben Niederschlag, eine Verbindung der Chromsäure mit Wismuthoxyd, die man, so viel mir bekannt, ihrer quantitativen Zusammensetzung nach bis jetzt noch nicht untersucht hat. Ich habe mehre Analysen des Salzes ausgeführt, deren Resultate ich hiermit zur Kenntniss bringe. Der Niederschlag der Verbindung wurde in der Weise bereitet, dass eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd (in der Art erhalten, dass reines basisch salpetersaures Wismuthoxyd so lange in ein Volumen warmer Salpetersäure eingetragen wurde, als sich von dem basischen Salz auflöste, wodurch man beim Erkalten der Lösung grosse, wasserhelle Krystalle, wahrscheinlich der Formel $BiO_3\,3NO_5 + 9HO$ entsprechend, erhält) in eine überschüssige, etwas concentrirte Lösung von neutralem chromsauren Kali unter Umrühren der Flüssigkeit langsam eingegossen wurde. Der entstandene hellgelbe Niederschlag hält hartnäckig neutrales chromsaures Kali gebunden, welches demselben erst durch lange fortgesetztes Kochen mit destillirtem Wasser vollständig entzogen werden kann. Das gelbe Präcipitat verliert durch diese letzte Operation etwas von seiner anfänglichen Dichtigkeit und wird mehr von flockiger Beschaffenheit, ohne jedoch an seiner Farbenintensität merklich abzunehmen. Das Salz stellt so gereinigt und getrocknet ein citrongelbes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop krystallinische Structur zeigt. Es ist in kaltem wie kochendem Wasser so vollständig unlöslich, dass im was-

serhellen Filtrate keine Reactionen auf Wismuthoxyd mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erhalten werden. Eben so negative Resultate gaben die Reductionsversuche der Chromsäure mittelst Alkohol und Salzsäure unter Erwärmen, oder mittelst Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag lässt sich in einem Porzellantiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen erhitzen, ohne Schmelzung oder Zersetzung zu erleiden. Er färbt sich zwar bei dieser Temperatur etwas dunkelgelb, nimmt jedoch beim Erkalten seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder an. Er löst sich in einem Ueberschusse von verdünnter Salz- oder Salpetersäure mit Leichtigkeit auf. Diese Lösung besitzt eine dunkelgelbe, ins Orangerothe spielende Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser trübt sie sich unter Ausscheidung von weissem basischen Chlorwismuth oder basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd, je nach der zur Verflüssigung des Salzes angewandten Säure, während die über dem so gebildeten Niederschlage stehende Flüssigkeit ihre Farbe beibehält. Wird diese gelbe Verbindung hingegen mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge verdünnter Salz- oder Salpetersäure behandelt, so färbt sie sich matt orange und verwandelt sich in ein Salz von anderer constanter Zusammensetzung, dessen Eigenschaften bei No. II angeführt sind. Beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge in der Wärme wird es ebenfalls orangeroth, öfters sogar intensiv hochroth, je nach der Concentration des Alkalis und der Dauer des Kochens.

Mehrere nach obenerwähnter Art geglühte Gewichtsmengen wurden durch Salzsäure zur völligen Auflösung gebracht und in diese klare, fast kochendheisse Flüssigkeit längere Zeit hindurch ein Strom von gewaschenem schwefligsauren Gase geleitet, bis die Reduction der Chromsäure vollständig beendet war und die Lösung eine intensiv grüne Farbe angenommen hatte. Der Ueberschuss des schwefligsauren Gases wurde durch Kochhitze entfernt und in die saure Lösung ein Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases geleitet oder tropfenweise mit Vorwalten der sauren Reaction Schwefelammonium gegeben, so lange

als hierdurch eine Fällung von braunschwarzem Schwefelwismuth hervorgebracht wurde. Durch Filtration wurde die grüne chromoxydhaltige Lösung von dem Niederschlage getrennt, in der Kochhitze mit Aetzammoniak versetzt und so lange im Kochen erhalten, bis sich rothes Lakmuspapier in den entweichenden Wasserdämpfen nicht mehr bläute und die Lösung eine deutlich vorherrschend saure Reaction durch die Anwesenheit des entstandenen Salmiaks zu erkennen gab. Der in der Siedhitze mittelst Aetzammoniak entstandene Niederschlag von Chromoxydhydrat wurde auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als die Tropfen des durchlaufenden Waschwassers mit salpetersaurem Silberoxyd Reactionen von entstandenem Chlorsilber zeigten, darauf bei 100° C. getrocknet, erst das Filter für sich, dann der Niederschlag mit steigender Temperatur im Platintiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge längere Zeit geglüht und der Rückstand als wasserfreies Chromoxyd gewogen. Das gut ausgewaschene Schwefelwismuth wurde in starker Salpetersäure gelöst und die saure Flüssigkeit im Wasserbade so lange erwärmt, bis der ausgeschiedene Schwefel eine hellgelbe Farbe angenommen hatte und die überschüssige Säure zum Theil verjagt war, dann filtrirt und das Filtrat mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak unter längerem Erwärmen gefällt. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag von basisch-kohlensaurem Wismuthoxyd auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt, ausgewaschen, bei 100° C. im Luftbade getrocknet, geglüht und als Wismuthoxyd gewogen. In Folgendem finden sich die Resultate der Analysen zusammengestellt.

Versuch	I.	II.	III.		I.	II.	III.
Genommen	0,5946	0,4416	0,535				
Gefunden Cr_2O_3	0,0570	0,0424	0,0525	BiO_3	0,5189	0,385	0,4660
Dieses entspr. CrO_3	0,07467	0,0555	0,0688				
In 100 Theilen	12,558	12,579	12,860		87,269	87,182	87,102

Die Analyse No. III. wurde in meinem Laboratorium von meinem Schüler Herrn Mainz ausgeführt.

Diese gefundene Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel:

$$3BiO_3, 2CrO_3,$$

welche folgendes Verhältniss der Theorie nach verlangt:

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.	Aequiv.	In 100 Th.
BiO_3	= 87,269	= 87,182	= 87,102	= 696,0	= 87,284
CrO_3	= 12,558	= 12,579	= 12,860	= 101,4	= 12,716
	= 99,827	= 99,761	= 99,962	= 797,4	= 100,000

No. II.

Wird das vorstehende gelbe basisch-chromsaure Wismuthoxyd mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure in der Weise behandelt, dass die in Anwendung gekommene Säure nicht ausreichend ist, um die ganze Menge des gewonnenen Salzes zu lösen, so verwandelt sich das gelbe basisch-chromsaure Wismuthoxyd unter Verlust von 2 Aeq. Wismuthoxyd in eine neue Verbindung von orangegelber Farbe. Ein Antheil des gelben Salzes wurde zur Gewinnung dieser Verbindung mit ganz verdünnter Salpetersäure behandelt und diese Operation mehrmals wiederholt, bis die ungelöst gebliebene Masse unverändert in ihrer Färbung war. Darauf wurde der Rückstand mit Wasser öfters ausgekocht, so lange als das Filtrat gelblich gefärbt erschien. Diese Verbindung stellt ein matt orangegelbes Pulver dar, welches dichter ist und sich leichter absetzt, als das gelbe Salz. Wie dieses, so löst es sich in einem Ueberschusse von kalter Salz- oder Salpetersäure auf und diese saure Auflösung von dunkelgelber Farbe trübt sich unter Ausscheidung von Chlorwismuth oder basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd, sobald sie mit Wasser verdünnt wird. Beim Glühen zersetzt es sich und färbt sich tief dunkelgrün. In kaltem oder kochendem Wasser ist es unlöslich, wenigstens konnte in dem Filtrate auf solche Weise behandelter Proben keine Reaction auf Wismuthoxyd mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erhalten werden. Bei 100° C. lässt es sich trocknen, ohne sich bei dieser Temperatur zu verändern, seine Farbe wird höchstens dadurch etwas satter orange. Zwei auf diese

Weise entwässerte Proben wurden in Salzsäure gelöst und die Bestimmungen der näheren Bestandtheile in der Art ausgeführt, wie dieses bei der Analyse des gelben Salzes mitgetheilt worden ist. Die Resultate waren folgende:

Versuche	I.	II.		I.	II.
Genommen	1,4730	0,8425			
Gefunden Cr_2O_3	0,3460	0,1980	BiO_3	1,0193	0,5830
Dieses entspricht CrO_3	0,4532	0,2593			
In 100 Theilen	30,767	30,777		69,198	69,198

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel

$$BiO_3, 2CrO_3,$$

welche der Theorie nach folgendes Verhältniss verlangt:

	Gefunden.		Berechnet.	
	I.	II.	Aequiv.	In 100 Th.
BiO_3	= 69,198	= 69,198	= 232	= 69,586
CrO_3	= 30,767	= 30,777	= 101,4	= 30,414
	99,965	99,975	333,4	100,000

Diese zwei hier beschriebenen Verbindungen der Chromsäure mit dem Wismuthoxyd von der Formel

$$3BiO_3, 2CrO_3 \text{ und } BiO_2, 2CrO_3$$

scheinen der Analyse nach constante Salze zu sein. Die Untersuchung wurde nicht in der Weise geführt, dass eine grössere Probe rein gewonnen und diese dann zu den einzelnen Analysen verwendet wurde, sondern ich habe absichtlich neue Quantitäten dargestellt, und sie den Versuchen unterworfen, um mir dadurch Gewissheit zu verschaffen, dass die Verbindung auf dieselbe Art bereitet von derselben Zusammensetzung erhalten werden kann, was bei den Wismuthverbindungen wohl im Auge zu behalten ist, denn wir haben bei dem basisch-salpetersauren Wismuthoxyd ein schlagendes Beispiel, in wie wechselnder Zusammensetzung dieses resultirt, je nachdem man eine möglichst neutrale Lösung mit mehr oder weniger kaltem oder warmem Wasser zersetzt u. s. w. Allein das übereinstimmende Resultat der hier mitgetheilten Analysen berechtigt wenigstens zu der Annahme, dass das mittelst neutralem chromsauren Kali erhaltene Salz von obiger Zusammensetzung erhalten wird, mag die Lösung des neutralen chromsauren Kalis nun verdünnter oder concen-

trirter sein, wenn nur immer die Vorsicht dabei obwaltet, dass letzteres im Ueberschusse vorhanden und die Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds nicht zu viel freie Säure enthält. Diese zwei hier mitgetheilten Salze scheinen jedoch nicht die einzigen Verbindungen zu sein, welche die Chromsäure mit dem Wismuthoxyd bildet. Ich habe deren noch andere erhalten, theils von satt orangerother, theils von lebhaft hochrother Farbe, und meist deutlich krystallinisch, je nachdem ich die salpetersaure Wismuthlösung in eine Auflösung von rothem chromsauren Kali eingoss, oder dem gelben Salz von der Formel $3BiO_3$, $2CrO_3$ einen Antheil Chromsäure entzog. Zu dem Punkte bin ich in dieser Arbeit jedoch noch nicht gelangt, dass eine Analyse dieser Verbindungen rathsam erschienen wäre, indem die gleiche Darstellungsweise doch nicht immer das gewünschte Resultat ergab und das Gelingen wahrscheinlich von andern mir noch unbekannten Bedingungen abhängig ist. Ausserdem konnte ich sowohl in diesen erhaltenen orangerothen wie in den hellrothen Proben schon mit blossem Auge hellgelbe Körnchen wahrnehmen, die zur Vermuthung Raum geben, dass diese so schön und lebhaft gefärbten Produkte Gemenge verschiedener Verbindungen sind.

LXVIII.

Ueber die Einwirkung der Chlormetalle auf Jodblei.

Von

A. Engelhardt.

(Aus dem *Bullet. de l'Acad. de St. Pétersbourg. t. XIV, No. 10.*)

Eisenchlorid und Kupferchlorid wirken auf Jodkalium ganz eben so ein, wie die entsprechenden Eisen- und Kupferoxydsalze, d. h. sie scheiden Jod aus.

Da ich diese Reaction genauer studiren wollte, besonders um zu sehen, ob eine ähnliche Ausscheidung von Jod stattfindet bei der Einwirkung anderer, den Formeln M_2Cl_3 und MCl_2 entsprechender Metallchloride auf Jodmetalle, so untersuchte ich die Einwirkung verschiedener Chlormetalle auf Jodblei und einige andere Jodmetalle.

Ich habe das Jodblei deshalb gewählt, weil dasselbe, so wie auch das Chlorblei, durch sein charakteristisches Aeussere und durch seine Schwerlöslichkeit selbst ohne Analyse leicht erkennbar ist. Meiner Meinung nach ist es beim Studium einer Reaction am besten, mit dergleichen charakteristischen Körpern zu thun zu haben, weil dadurch die Arbeit bedeutend erleichtert wird und in kürzerer Zeit vollendet werden kann.

Aus meinen Untersuchungen ist zu ersehen, dass nur das Eisenchlorid und Kupferchlorid das Jod aus den Jodmetallen ausscheiden; die übrigen Metallchloride (M_2Cl_3 und MCl_2) aber scheiden, gleich den Metallchlorüren, kein Jod aus den Jodmetallen aus, sondern geben mit Jodblei z. B. folgende Reactionen:

$$PbJ + MCl = PbCl + MJ.$$
$$3PbJ + M_2Cl_3 = (PbCl)_3 + M_2J_3.$$
$$2PbJ + MCl_2 = (PbCl)_2 + MJ_2.$$

Wenn das Jodblei aber im Ueberschusse vorhanden ist, so bildet sich nicht Chlorblei, sondern Verbindungen nach der Formel $Pb\,(J_xCl_y)$ [wo $x < 1$ und $y < 1$, aber $x + y = 1$], d. h. solche Verbindungen, die man als Jodblei betrachten kann, in welchem ein Theil des Jods durch sein Aequivalent Chlor ersetzt worden ist.

a) *Einwirkung der Chlormetalle* MCl*) *auf Jodblei.*

Zuerst untersuchte ich die Einwirkung des Chlorbleis auf Jodblei.

---

*) Zur Gruppe der Chlormetalle, welche ich durch MCl ausdrücke, gehören auch Cu_2Cl und Hg_2Cl. CuCl und HgCl gehören zur Gruppe, welche ich durch die Formel MCl_2 bezeichne. Um diese Verbindungen unter die Formeln MCl und MCl_2 zu bringen, ist das Aequivalent des Kupfers und Quecksilbers zu verdoppeln, so dass ich

Das Jodblei wurde mit einem grossen Ueberschusse von Chlorblei vermischt und diese Mischung mit Wasser gekocht; nach anhaltendem Sieden hatte das Jodblei seine orangegelbe Farbe verloren und sich in ein hellgelbes Pulver verwandelt, die darüberstehende Flüssigkeit aber setzte beim Erkalten nur weisse glänzende, nadelförmige Krystalle von Chlorblei ab. Das gelbe Pulver wurde noch einmal mit Wasser ausgekocht und die nun erhaltene wässrige Lösung gab beim Erkalten gelbe glänzende, nadelförmige Krystalle, welche ich mit A bezeichnen will. Der Rückstand gab bei weiterer Behandlung mit kochendem Wasser eine Lösung, aus der sich beim Erkalten gelbe, den mit A bezeichneten ähnliche Krystalle B ausschieden. Bei noch weiterer Behandlung des Rückstandes mit kochendem Wasser schieden sich aus der Lösung beim Erkalten endlich nur sechsseitige Blättchen von Jodblei aus.

Die nadelförmigen Krystalle A und B haben eine schöne schwefelgelbe Farbe, die Krystalle B waren aber merklich gelber als A; unter der Loupe stellen sie sich als dünne, durchsichtige gelbe Prismen dar. Nach ihrem Aeusseren haben diese Krystalle grosse Aehnlichkeit mit dem aus Wasser krystallisirten PbCl, nur unterscheiden sie sich durch ihre Farbe. Sie enthalten Blei, Chlor und Jod, und der Bleigehalt betrug bei A 68,93 p. C. und bei B 59,35 p. C.

Aehnliche Nadeln erhält man beim Vermischen einer heissen gesättigten Auflösung von Jodblei mit einer Auflösung von Chlorblei.

Um diese gelben Nadeln von gleicher Beschaffenheit zu erhalten, muss Chlorblei immer im Ueberschusse vorhanden sein und zwar in einer solchen Quantität, dass alles Jodblei in ein gelbes Pulver verwandelt wird, ausserdem aber muss die Lösung mit Chlorblei gesättigt sein. Wenn man Jodblei mit einem Ueberschusse von Chlorblei vermischt

---

Kupferchlorür durch CuCl und Kupferchlorid durch $CuCl_2$, die entsprechenden Quecksilberverbindungen also durch HgCl und $HgCl_2$ ausdrücken werde.

und mit Wasser kocht, die Lösung filtrirt, die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle herausnimmt und die Flüssigkeit wieder zur weiteren Bearbeitung des Rückstandes benutzt, so kann man beinahe alles Jodblei in diese gelben Nadeln verwandeln. Die Nadeln, welche nach jedesmaligem Erkalten der Lösung erhalten werden, sind, ihrem Aeusseren nach, unter sich ganz ähnlich, und eben so gleichen sie den Krystallen A und B. Die auf diese Art erhaltenen glänzenden, schwefelgelben Nadeln C und D enthielten: C — 63,96 p. C. und D — 63,23 p. C. Blei. Die Lösung, aus der sich beim Erkalten die gelben nadelförmigen Krystalle ausgeschieden hatten, gab nach dem Abdampfen Krystalle von Chlorblei.

Wenn statt Chlorblei Jodblei im Ueberschusse angewendet wird, so muss die Lösung, aus der sich die gelben nadelförmigen Krystalle ausscheiden sollen, sehr langsam abgekühlt werden, weil im entgegengesetzten Falle sich auch Krystalle von Jodblei ausscheiden. Wenn dieses geschieht, so muss die Lösung mit den ausgeschiedenen gelben Nadeln und den Blättchen des PbJ wiederum erwärmt und ein wenig abgedampft werden, worauf sich nachher nur gelbe nadelförmige Krystalle ausscheiden.

Diese gelben Nadeln, die bei der Einwirkung des Chlorbleis auf Jodblei erhalten werden, bestehen aus PbJ_xCl_y, in welchen $x < 1$ und $y > 1$, $y + x = 1$ und ausserdem $x < {}^1/_2$ und $y > {}^1/_2$; so dass die Formel

$$PbJ_xCl_y$$

ihren Platz zwischen $PbJ_{\frac{1}{2}}Cl_{\frac{1}{2}}$ und PbCl einnehmen wird. Aus dem Bleigehalte in diesen gelben Nadeln ist zu ersehen, dass ihre Zusammensetzung sehr verschieden ist und von der Art ihrer Bereitung abhängt, denn je mehr sich in der Lösung Chlorblei befindet, desto mehr nähert sich die Zusammensetzung der erhaltenen gelben Nadeln dem PbCl, d. h. desto grösser ist der Procentgehalt an Blei in der erhaltenen Verbindung, wie aus dem folgenden Tableau zu ersehen ist.

PbJ_xCl_y.

$PbJ_{\frac{1}{4}}Cl_{\frac{1}{4}}$	B	C	D	A	PbCl
56,05 p.C.	59,35 p.C.	63,96 p.C.	63,23 p.C.	68,93 p.C.	74,5 p.C. Pb

B steht der Formel $PbJ_{\frac{1}{4}}Cl_{\frac{1}{4}}$, welche 61,09 p. C. Pb fordert, ziemlich nahe.

C und D der Formel $PbJ_{\frac{1}{4}}Cl_{\frac{1}{4}}$, welche 64,97 p. C. Pb fordert.

A der Formel $PbJ_{\frac{1}{4}}Cl_{\frac{1}{4}}$, welche 68,1 p. C. Pb fordert.

Vom Lichte werden diese Verbindungen ein wenig gebräunt, aber ihre Zersetzung geschieht sehr langsam. Bei der Behandlung mit kaltem Wasser zersetzen sie sich nicht; selbst auch beim Sieden mit demselben verändern sie ihre Farbe nicht.

Aus der Gruppe der Chlormetalle MCl untersuchte ich die Einwirkung des NaCl, BaCl, CaCl, MnCl, CoCl, NiCl ZnCl, SnCl, AgCl, so wie auch die des HCl.

Beim Sieden von Chlorsilber mit Jodblei und Wasser erhält man Jodsilber und Chlorblei, wenn AgCl im Ueberschusse genommen worden war, oder gelbe Nadeln, welche den oben angeführten ähnlich sind, wenn PbJ im Ueberschusse genommen worden war.

Bei der Einwirkung anderer Chlormetalle aus der oben angeführten Gruppe MCl entsteht Folgendes:

Das Jodblei verwandelt sich beim Sieden mit einer starken Auflösung von MCl in *ein hellgelbes Pulver* und löst sich theilweise auf; die filtrirte Auflösung setzt beim Erkalten *glänzende gelbe Nadeln* ab. Wird die Auflösung in ein kaltes Glas abfiltrirt, so setzen sich zuerst orangegelbe Täfelchen von PbJ ab; sobald aber das Glas sich erwärmt, lösen sich diese Täfelchen wieder auf und bei späterer Erkaltung setzen sich nur gelbe Nadeln ab. Um diese Nadeln ganz rein zu erhalten, erwärmte ich die filtrirte Flüssigkeit so lange, bis Alles, was sich ausgeschieden und zu Boden gesenkt hatte, sich wieder auflöste, und liess dann langsam erkalten; von den dabei anschiessenden Nadeln muss man aber die Auflösung, aus der sie

sich absetzen, abgiessen, ehe sie ganz erkaltet, weil sich sonst oft auch Täfelchen von PbJ ansetzen. Die erhaltenen Nadeln müssen ferner mit einer verdünnten Auflösung desselben Chlormetalles, durch dessen Einwirkung sie erhalten wurden, abgewaschen werden, weil sie sich in reinem Wasser zersetzen.

Die Nadeln, welche man bei der Einwirkung der oben aufgezählten Chlormetalle erhält, bilden glänzende dünne Prismen, deren Farbe bei weitem gelber ist, als die der oben mit A, B, C und D bezeichneten Verbindungen. Am Lichte zersetzen sie sich sehr leicht, nehmen eine schwarze Farbe an und scheiden Jod ab. Diese Zersetzung findet an derjenigen Oberfläche der Nadeln statt, welche dem Lichte zugekehrt war, und zwar findet diese Zersetzung unter directer Einwirkung der Sonnenstrahlen schneller als am gewöhnlichen Lichte statt. Von Wasser werden sie, sowohl in der Kälte als auch beim Kochen damit, zersetzt, wobei sie eine orangegelbe Farbe annehmen, und Jodblei sich ausscheidet.

Wenn das gelbe Pulver oder die gelben Nadeln, welche man bei der Einwirkung des Chlormetalles auf Jodblei erhält, mit Wasser gekocht werden, so zersetzen sie sich; es entsteht ein orangefarbenes Pulver und man erhält eine Auflösung, welche beim Erkalten Täfelchen von PbJ absetzt. Werden diese Täfelchen entfernt und die Auflösung abgedampft, so erhält man gelbe Nadeln, welche den oben mit A bezeichneten gleichen; werden nun diese mit einer nicht zu grossen Menge Salpetersäure erhitzt, so scheidet sich Jod ab und es bleibt Chlorblei und salpetersaures Bleioxyd zurück. Solche gelbe Nadeln, welche ich durch die Einwirkung von NaCl auf PbJ erhalten habe, und mit E bezeichnen will, enthielten 54,12 p. C. Pb; durch die Einwirkung des BaCl auf PbJ erhaltene Nadeln (F) enthielten 53,89 p. C. Pb; und durch die Einwirkung des MnCl auf PbJ erhaltene (G) 50,8 p. C. Pb. Die Nadeln G zersetzen sich am Lichte viel schneller als die Nadeln E und F; eine unter augenscheinlicher Absonderung von Jod durch das Licht zersetzte Menge derselben gab bei der Analyse einen Bleigehalt von 51,11 p. C.

Die auf solche Weise erhaltenen Verbindungen haben e Formel PbJ_xCl_y; in ihnen ist aber die Quantität des ds der des Chlors überlegen, so dass $x > 1/2$ und $y < 1/2$ id es steht demnach die Formel PbJ_xCl_y zwischen den rmeln PbJ, welche 44,93 p. C. Pb enthält, und $PbJ_{\frac{1}{2}}Cl_{\frac{1}{2}}$, lche 56,05 p. C. Pb fordert. Der Bleigehalt von E und kommt dieser letzteren Formel ziemlich nahe, der von aber der Formel $PbJ_{\frac{1}{2}}Cl_{\frac{1}{2}}$, welche 51,78 p. C. Pb enthält.

Auf diese Art erhalten wir folgende Reihenfolge von erbindungen:

PbJ enthält 44,93 p. C. Pb.

PbJ_xCl_y $(x > 1/2, y < 1/2)$	G	enthält	50,8	p. C. Pb
	F	„	53,89	„ Pb
	F	„	54,12	„ Pb

Von schwefelgelber Farbe; zersetzen sich sehr schnell m Lichte und nehmen eine schwarze Farbe an; zersetzen ich bei der Behandlung mit kaltem Wasser.

$PbJ_{\frac{1}{2}}Cl_{\frac{1}{2}}$ enthält 56,05 p. C. Pb.

PbJ_xCl_y $(x < 1/2, y > 1/2)$	B	enthält	59,35	p. C. Pb
	C	„	63,96	„ Pb
	D	„	63,23	„ Pb
	A	„	68,93	„ Pb

Von hellgelber Farbe; zersetzen sich am Lichte nur enig und werden kaum merklich braun. Von kaltem Vasser werden sie nicht zersetzt; bilden sich auch beim ochen von G, E und F mit Wasser, wobei ein Ueberchuss von PbJ nachbleibt.

PbCl enthält 74,5 p. C. Pb.

(Zur Bestimmung des Bleies in diesen Verbindungen urden sie mit Wasser behandelt, zu welchem so lange alpetersäure in kleinen Dosen zugesetzt wurde, als sich od entwickelte. Die erhaltene farblose Auflösung wurde ann durch Schwefelsäure niedergeschlagen.)

Jodblei mit kalter Salzsäure übergossen und einige eit damit stehen gelassen, verändert sich in ein gelbes ulver; die Auflösung nimmt eine dunkelrothe Farbe an nd scheidet Jod aus.

ben Nadeln abgesetzt hatten, gab, nachdem sie bis zur rupsdicke abgedampft worden war, Krystalle von wasaltigem Aluminiumchlorid. Die Mutterlauge von diesen ystallen hatte eine braune Farbe und enthielt viel Jod, lches sie bei der Behandlung mit Eisenchlorid ausied.

c) *Einwirkung der Chloride* MCl_2 *auf* PbJ.

Aus der Gruppe der Chloride MCl_2 untersuchte ich e Einwirkung des $SnCl_2$ und $PtCl_2$, so wie auch die hierrgehörigen $HgCl_2$ und $CuCl_2$ auf PbJ. Kupferchlorid irkt auf PbJ eben so, wie auf KJ. Beim Kochen scheidet ch Jod ab und man erhält Chlorblei und Kupferjodür.

$$PbJ_2 + CuCl_2 = CuJ + (PbCl)_2 + J.$$

$SnCl_2$ wirkt auf PbJ eben so, wie die Chlormetalle Cl; $HgCl_2$ giebt bei der Einwirkung auf PbJ — HgJ_2 nd PbCl.

$PtCl_2$ giebt beim Kochen mit einem Ueberschusse von bJ einen schwarzen Niederschlag und eine farblose Aufsung; die Auflösung setzt beim Erkalten gelbe Nadeln n PbJ_xCl_y, gleich denen von A ab. Der schwarze Nierschlag giebt beim Kochen mit Wasser PbJ an dasselbe ; nach fortgesetzter Behandlung mit Wasser zeigt er ch unter der Loupe in der Gestalt eines gleichförmigen hwarzen Pulvers, welches, wie es scheint, eine Verbinng von PbJ mit PtJ_2 ist, denn beim Erhitzen mit Fe_2Cl_3 heidet es Jod ab, giebt einen schwarzen Niederschlag n PtJ_2 und weisse Nadeln von Chlorblei.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich also, dass die genschaft, Jod aus Jodverbindungen auszuscheiden, keine gemeine Eigenschaft der Chloride ist, sondern nur eciell dem Eisenchloride und Kupferchloride angehört. ndere Chloride (M_2Cl_3 und MCl_2) wirken auf Jodblei eben , wie die Chlorüre MCl. Wenn man aber für die Chloride e Bezeichnungsweise von Gerhardt und Laurent anmmt*) und alle drei Gruppen der Chlorverbindungen

*) Laurent, *Méthode de Chimie, p. 122.*

Beobachtung durch neue Untersuchungen des Vivianits von *Bodenmais* und von *New-Yersey*, und entwickelte aus seinen Resultaten folgende Formel:

$$6(\dot{F}e_3\ddot{\dot{P}}+8\dot{H})+\dddot{\dot{F}}e_3\ddot{\dot{P}}_2+8\dot{H}$$

und die procentische Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxyd	12,24	11,91
Eisenoxydul	33,06	34,51
Phosphorsäure	28,99	28,60
Wasser	25,71	27,49
	100,00	102,51

Doch nicht allein die blosse Revision der Zusammensetzung des Vivianits von Kertsch veranlasste mich, diese Analyse vorzunehmen, sondern vielmehr noch folgende Betrachtung.

Aus krystallographischen Messungen folgt, dass der Vivianit isomorph mit der Kobaltblüthe sein soll, die nach Kersten's Analyse durch folgende Formel dargestellt wird:

$$\dot{C}o_3\ddot{\dot{A}}s+8\dot{H}.$$

Der Vivianit sollte somit im reinsten ursprünglichen Zustande durch die Formel

$$\dot{F}e_3\ddot{\dot{P}}+8\dot{H}$$

bezeichnet werden können. Allein während seiner Bildung hat sich schon ein Theil des Eisenoxyduls höher oxydirt, was sich durch die Färbung der Krystalle zu erkennen giebt. Es entsteht hierdurch die Frage, ob diese Oxydation nur bis zu einem bestimmten Punkte fortschreiten konnte, so dass die Zusammensetzung aller Vivianite durch dieselbe Formel, die Rammelsberg aufgestellt hat, veranschaulicht werden kann? Oder ob je nach den Bedingungen, unter welchen der Vivianit sich gebildet hat, das relative Verhältniss des Eisenoxyduls zum Eisenoxyd ein verschiedenes sein kann, während die Quantität der Phosphorsäure immer dieselbe bleibt? Ist die Formel des reinsten Vivianits $= \dot{F}e_3\ddot{\dot{P}}+8\dot{H}$, so werden, je nachdem die Oxydation des Eisenoxyduls mehr oder weniger fortgeschritten ist, andere Formeln die Zusammensetzung der verschiedenen Vivianite versinnlichen und als das letzte

Glied dieser Reihe von Formeln wäre die anzusehen, wo die ganze Quantität des Eisenoxyduls in Oxyd übergegangen ist, d. h. wo 2 Aeq. $\dot{Fe}_3\ddot{\dot{P}} + 8\dot{H}$ verwandelt sind in $\ddot{\dot{F}}e_3\ddot{\dot{P}}_2 + \dot{H}$.

Durch meine weiter unten folgende Analyse werde ich zeigen, dass die Zusammensetzung des Vivianits von Kertsch wirklich von der des Vivianits von Bodenmais und New-Jersey verschieden ist, indem die Oxydation des Eisenoxyduls weiter fortgeschritten ist. Mit einer Zunahme des Eisenoxyds im Vivianit scheint auch das spec. Gewicht des Vivianits sich zu vergrössern; Rammelsberg fand nämlich das spec. Gewicht des Vivianits von New-Jersey zu 2,58, während das des Vivianits von Kertsch = 2,72 von mir gefunden worden ist.

So wie man aber sowohl durch genaue Analysen als auch durch Bestimmungen des specifischen Gewichts des Vivianits verschiedene Formeln desselben nachweisen kann, so müssen eben so durch genau krystallographische Messungen constante Unterschiede in den Winkeln dieser verschiedenen Vivianite dargelegt werden können.

Ich verdanke der Güte Seiner Excellenz des Herrn Dr. v. Rauch das zu diesen Analysen nöthige Material, das er mir aus seiner reichhaltigen Mineraliensammlung ganz zu Gebote stellte.

Der Vivianit, den ich zu meinen Untersuchungen verwenden konnte, bildete die theilweise Ausfüllungsmasse einer Versteinerung, einer grossen Cardiumart. Sie stellte eine dunkelbraune krystallinische Masse mit starkem Glanze und deutlichen Spaltungsflächen dar. Die dünnen einzelnen Blättchen waren bei durchfallendem Lichte vollkommen undurchsichtig. Das Pulver hatte eine dunkelbraungrüne Farbe. Das spec. Gew. = 2,72.

Analysen.

I. 1,042 Grm. Mineral gaben nach dem Trocknen

bei 100°	0,900	oder	86,37	p. C. Rückstand
„ 140—150°	0,874	„	83,88	„ „
„ 240°	0,858	„	82,34	„ „
nach dem Glühen	0,7907	„	75,88	„ „

In diesem Rückstande waren 0,5021 oder 48,19 p. C. senoxyd und 0,2995 oder 28,73 p. C. Phosphorsäure enthalten.

II. 1,9215 Grm. Vivianit gaben nach dem Glühen in nem Glasrohre in einem Strome von trocknem Wasserffgase 1,365 oder 71,038 p. C. phosphorsaures Eisenydul.

III. Zur Bestimmung des Eisenoxyduls im Vivianit nutzte ich die von Margueritte angegebene Methode t einer titrirten Lösung von mangansaurem Kali. Diese sung war so, dass 56,1 C. C. verbraucht wurden, um 428 Th. Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln. Mit sem Ausgangspunkte zur Berechnung fand ich, dass:

a) 1,3685 Grm. Vivianit nach der Auflösung in Salzure bis zur eintretenden Färbung 11,55 C. C. der Chaleonlösung verlangten, und dass:

b) 1,8275 Grm. Vivianit, eben so behandelt, 15,77 C. C. r übermangansauren Kalilösung erforderten.

Aus diesen Versuchen folgt, dass im Vivianit von rtsch enthalten sind:

	nach a.	nach b.	Mittel.
Eisenoxydul	9,63	9,87	9,75

IV. Die im Vivianit enthaltene Quantität von Eisenyd bestimmte ich nach der von Fuchs angegebenen thode vermittelst Kochen mit metallischem Kupfer. erbei ergab sich, dass 0,349 Grm., die nach der Aufung in Salzsäure, während zwei Stunden ohne Unterchung mit metallischem Kupfer gekocht wurden, 0,1058 pfer gelöst hatten. Demnach sind in 100 Th. Vivianit ,20 p. C. Eisenoxyd enthalten.

Aus diesen Analysen ergiebt sich folgende procentische sammensetzung des Vivianits von Kertsch:

Eisenoxyd	38,20
Eisenoxydul	9,75
Phosphorsäure	28,73
Wasser	24,12
	100,80

d somit folgende Formel:

$$(\dot{Fe}_3\ddot{\dot{P}} + 8\dot{H}) + 2(\ddot{\dot{F}}e_3\ddot{\dot{P}}_2 + 13\dot{H})$$

[illegible] die berechnete Zusammensetzung:

$6\overline{\overline{Fe}}$	6000.0	38,43
$3\dot{Fe}$	1350.0	8,64
$5\dddot{\overline{P}}$	4439.5	28,43
$34\dot{H}$	3825.0	24,50
	15614.5	100,00

Bei Zugrundelegung dieser Formel und unter [illegible] der ersten Analyse ergiebt sich, dass [illegible] beim Trocknen

[illegible] 100°	19 Aeq.	oder	13,66	p. C. Wasser [illegible]
[illegible] 140—150°	22 „	„	15,85	„ „
[illegible] 200°	24 „	„	17,29	„ „

Eben so sieht man aus dieser Formel, dass d[illegible] wenn er in einem Strome von Wasserstoffg[illegible] einen Verlust von 28,34 p. C. erleiden [illegible] wie die zweite Analyse darlegt, eine [illegible] von [illegible] p. C. fand.

[illegible] eines Eisenlasurs von Kertsch.

[illegible] Eisenlasur bildete auch die Ausfüllungs[illegible] einer Cardiumart. Die Farbe dess[illegible]

Analysen.

[illegible] Grm. Eisenlasur gaben nach dem Tro[illegible] [illegible] oder [illegible] p. C. Rückstand, wobei die [illegible] übergeht. Nach dem Glühen unter f[illegible] [illegible] blieben 0,3225 oder 74,89 p. C. zurück [illegible] wurde nach der gewöhnlichen Met[illegible] mit kohlensaurem Natron das Eisen [illegible] Phosphorsäure getrennt und so 0,201 oder [illegible] gefunden. Aus der Auflösung wurde die [illegible] eine Lösung von schwefelsaurer Magn[illegible] und so 0,2025 phosphorsaure Magn[illegible] [illegible] p. C. Phosphorsäure entsprechen.

[illegible] Bestimmung des Eisenoxyduls wurden 0,1[illegible] nach der Methode von Margueritte [illegible] sie erforderten 3,8 C. C. Chamäleonlös[illegible]

Diese entsprechen einen Gehalt von 21,54 p. C. Eisenoxydul. Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zuammensetzung:

Eisenoxyd	21,34
Eisenoxydul	21,54
Phosphorsäure	29,17
Wasser	27,50
	99,55

Analyse eines Eisenlasurs von Bargusin am Baikalsee.

Dieser Eisenlasur bildet, wie der von Kertsch, eine erdige Masse von schmutzig-blauer Farbe.

Analysen.

I. 0,773 Grm. Eisenlasur gaben nach dem Glühen unter Zutritt der Luft 0,580 oder 75,43 p. C. Rückstand. Die geglühte Masse wurde in Salpetersäure aufgelöst, das phosphorsaure Eisenoxyd aus der Lösung durch Ammoniak gefällt und im Niederschlage nach der gewöhnlichen Methode das Eisenoxyd von der Phosphorsäure getrennt. Im Niederschlage waren 0,374 Grm. Eisenoxyd und 0,153 Grm. Phosphorsäure enthalten. Im Filtrat vom phosphorsauren Eisenoxyd konnte keine Spur von Kalk nachgewiesen werden, dagegen aber 0,057 Grm. Magnesia.

II. Die Quantität des Eisenoxyduls wurde wie in den früheren Analysen bestimmt. 0,6085 Grm. verlangten 12,0 C. C. Manganlösung und diese entsprechen einem Gehalt von 13,75 p. C. Eisenoxydul.

Hiernach ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Eisenoxyd	33,11
Eisenoxydul	13,75
Manganoxyd	Spuren
Phosphorsäure	19,79
Magnesia	7,37
Wasser	26,10
	100,12

Analyse eines Brauneisensteins von Kertsch.

Als Anhang zu diesen Analysen theile ich hier noch die einer Probe eines Eisenerzes von Kertsch mit. Es bildete eine feste Brauneisensteinmasse, die oben mit einer

der gewöhnlich ganz, zuweilen aber nur theilweise in Schaumkalk (kohlensaure Kalkerde) umgeändert ist, und so förmlich in ihn übergeht. Schon Freiesleben, dem wir die erste gründliche Beschreibung des Schaumkalks verdanken, gedenkt dieses Ueberganges*), und fand ihn sehr merkwürdig, hielt ihn aber nicht für eine Umänderung des Gypses in kohlensaure Kalkerde, sondern für eine Verwachsung mit derselben. Blum**) stellte zuerst die Ansicht auf, dass die Verwachsung eine beginnende Umänderung des Gypses, und der Schaumkalk überhaupt ein Pseudomorphose sei, eine Ansicht, die auch jetzt allgemein angenommen ist. Blum hielt aber, wie Jedermann, den Schaumkalk für eine Abänderung des Kalkspaths, der Verf. sucht nun zu zeigen, dass dies ein Irrthum, und der Schaumkalk Aragonit sei.

Der Schaumkalk ist schneeweiss und undurchsichtig, betrachtet man aber die Ränder dünner Blättchen unter dem Mikroskop, so erscheinen diese durchsichtig und wasserhell. Man sieht dann, dass der Schaumkalk aus lauter dünnen langgezogenen rechtwinkligen, aber an den Enden verbrochenen, tafelartigen Krystallen besteht, die alle eine unter einander parallele Lage haben, aber nicht dicht auf und an einander liegen, und dadurch in dickern Stücken undurchsichtig und perlmutterglänzend erscheinen. Betrachtet man sie unter dem Mikroskop im polarisirten Lichte, so erscheinen die Tafeln von ganz gleicher Farbe, die sich nur da, wo zwei oder mehrere über einander liegen, verändert.

Wo der Schaumkalk in unveränderten Gyps übergeht, ziehen sich von der schneeweissen Masse des Schaumkalks gerade und unter einander parallele Streifen in den wasserhellen Gyps hinein, die dem unbewaffneten Auge feinfasrig erscheinen. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass die Fasern die länglichen tafelartigen Krystalle sind, aber man sieht sie auch hier selten an den Enden regel-

*) Geognostischer Beitrag zur Kenntniss des Kupferschiefergebirges. 1809. Bd. II, S. 235.

**) Die Pseudomorphosen des Mineralreichs. 1843. S. 47.

mässig begränzt; nur einmal sah der Verf. an den Krystallen, die in den unveränderten Gyps hineinragten, Endflächen, und dann waren es immer Flächen, die auf den Hauptflächen der Tafeln gerade aufgesetzt waren. Dies ist kein Ansehen von Kalkspath-Krystallen, aber es stimmt vollkommen mit der Form der Aragonitkrystalle überein, denn in diesem Falle entsprechen die Hauptflächen der Tafeln den Längsflächen des vertikalen Prismas von 116° 16′, und die Endflächen sind die Flächen eines Längsprismas, wahrscheinlich desjenigen, das eine Zuschärfung von 108° 27′ bildet, und am gewöhnlichsten beim Aragonite vorkommt.

Die Streifen des Schaumkalkes, die in den unveränderten Gyps hineinragen, gehen stets der Kante der deutlichsten Spaltungsfläche des Gypses mit derjenigen der beiden sich schiefwinklig schneidenden Spaltungsflächen parallel, die die Abstumpfung der stumpfen Kante des vertikalen Prismas von 111° 14′ ist, und sich von der andern Spaltungsfläche dadurch unterscheidet, dass sie häufig in muschligen Bruch überspringt, während jene ein fasriges Ansehen hat. Davon kann man sich theils durch den Augenschein überzeugen, theils auch dadurch, dass der Gyps von Wiederstädt unter dem Mikroskop eine Menge regelmässig gebildeter Höhlungen zeigt, die die Form des Gypses haben, und alle eine unter einander und mit dem Gyps worin sie liegen, parallele Lage haben*). Diese sind mit seltenen Ausnahmen in der Richtung der Axe der Prismen von 111° 14′ verlängert und diese liegen stets den Streifen des Schaumkalks parallel. Der Schaumkalk gehört also zu den Pseudomorphosen, bei welchen die entstandenen Individuen eine unter einander parallele und in Bezug auf den ursprünglichen Krystall, aus welchem sie entstanden sind, ganz bestimmte Lage haben. Nimmt man an, dass die tafelartigen Krystalle Aragonit sind, so würde die Hauptfläche der Tafeln, oder die Längsfläche

*) Aehnliche regelmässige Höhlungen hat Leydolt beim Quarz, Topas und beim Eise beobachtet, vergl. die Sitzungsberichte der math. naturw. Classe der kais. Akad. d. Wissensch. vom Octbr. 1851.

des Aragonits der Hauptspaltungsfläche oder der Längsfläche des Gypses, und die Hauptaxe des Aragonites der Hauptaxe des Gypses, d. i. der Axe des Prismas von 111° 14′ parallel sein.

Da indessen die Endflächen der Aragonitkrystalle so selten zu sehen sind, so ist die Form der Individuen des Schaumkalks für ihre Natur nicht vollkommen überzeugend. Eine sicherere Auskunft giebt das specifische Gewicht, das der Verf. untersucht hat, nachdem er sich zuvor überzeugt hatte, dass die zur Wägung bestimmte Menge fast reine kohlensaure Kalkerde sei, indem sie beim Auflösen in Säuren nur einen sehr geringen Rückstand von noch unverändertem Gyps hinterliess. Er fand bei zwei mit verschiedenen Massen angestellten Versuchen das specifische Gewicht 2,989 und 2,984; Zahlen, die, wenn man die Schwierigkeiten, die mit der Wägung solcher lockerer Massen, wie der Schaumkalk ist, verbunden sind, bedenkt, nicht so weit von der Zahl 2,95, die die genausten Wägungen für das spec. Gew. des Aragonites gegeben haben, abweichen, dass man hiernach den Schaumkalk nicht unbedenklich für Aragonit halten kann. Davon muss man sich um so mehr überzeugen, als auch der Verf. das spec. Gew. des schwach geglühten Schaumkalkes genommen hat, das 2,717 wie beim Kalkspath befunden wurde, in welchen sich der Schaumkalk bei dem schwachen Glühen wie jeder Aragonit umgewandelt hatte. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen nun die einzelnen Tafeln des Schaumkalkes von viel mehr Sprüngen durchsetzt, als dies vorher der Fall gewesen ist, und im polarisirten Lichte angesehen, zeigte jede einzelne Tafel nun verschiedene stark von einander abweichende Farben, die stets an Sprüngen scharf abschnitten. Das frühere Individuum war nun durch das schwache Glühen in mehrere kleinere zerfallen, die alle eine gegen einander verschiedene Lage hatten, und daher verschiedene Farben gaben. Alle kleinen Krystalle des Aragonits, die geglüht nicht zerfallen, sondern nur Risse und Sprünge bekommen, verhalten sich eben so, aber bei keiner Varietät ist die Erscheinung so schön zu sehen, und sind die zum Vorschein kommen-

den Farben so vielfach und so glanzvoll als beim Schaumkalk.

Der Verf. geht nun noch die übrigen Fundorte durch, wo der Schaumkalk vorgekommen ist. Er kommt gewöhnlich nur in den verschiedenen Gebirgsarten der Zechsteinformation vor, am Meissner aber auch in einem Thone der Muschelkalksteinformation. Wenn man den Schaumkalk dieser Fundorte in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so erhält man gewöhnlich einen kleinen Rückstand, der unter dem Mikroskop aus den zierlichsten Quarzkrystallen besteht, die sich offenbar auch erst bei der Umänderung des Gypses in Schaumkalk gebildet haben. Ganz besonders findet man diese bei dem Schaumkalk vom Meissner. An keinem Fundorte ausser Wiederstädt fand aber der Verf. eine theilweise Umänderung des Gypses in Schaumkalk, dagegen fand er, dass die regelmässigen Höhlungen, die in dem Gyps von Wiederstädt vorkommen, eine sehr gewöhnliche Erscheinung sind, und sich fast in allen durchsichtigen Abänderungen des Gypses finden.

Wenn durch das Bisherige bewiesen zu sein scheint, dass der Schaumkalk eine Pseudomorphose des *Aragonits* nach Gyps sei, so gewinnt diese Pseudomorphose noch dadurch an Interesse, dass es das erste bekannte Beispiel ist, dass der Aragonit als Pseudomorphose beobachtet ist. Der Schaumkalk kommt zu Wiederstädt in Gyps eingewachsen vor, wie er auch aus Gyps entstanden ist, was insofern wieder interessant ist, als die einzigen eingewachsenen ächten Krystalle des Aragonits, die man kennt, nämlich die von Aragonien und den Pyrenäen (Bastennes), in einem Thone vorkommen, der sehr viel Gyps enthält. Wahrscheinlich sind daher auch diese durch Zersetzung des Gypses entstanden.

LXXI.

Notizen.

1) *Zu der Untersuchung über Ichthyosismasse,*

welche dies. Journ. LXIV, 513 mitgetheilt ist, bemerkt J. Schlossberger nachträglich (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 81), dass die blaugrüne Färbung der Ichthyosismasse durch englische Schwefelsäure wahrscheinlich von der Anwesenheit unreinen Cholestrins herrührte, da sie ausblieb, wenn die Masse vorher mit Aether extrahirt war.

Mit Salpetersäure gab die Masse nicht das bekannte Farbenspiel, welches die Anwesenheit von Gallenpigment charakterisirt.

Die Unlöslichkeit älterer Horngewebe in selbst starken Alkalien hebt der Vf. besonders hervor, da man neuerlich häufig thierische Gewebe, die in Alkali sich nicht lösen, für Chitin erklärt. Wenn man daher nicht eine Elementaranalyse macht, so kann man Horngewebe und Chitin leicht verwechseln und dies auch dann noch, wenn nicht, wie Frémy angiebt, das Chitin stickstofffrei ist.

---

2) *Ueber Döglal und Aethal.*

Bei weiteren Untersuchungen des Döglingthrans (s. ds. Journ. XLIII, 257) hat Scharling (Ann. der Chem. und Pharm. XCVI, 236) gefunden, dass man das *Döglal* in grösserer Menge erhält, wenn das in dem Döglingskelett enthaltene Fett ausgeschmolzen und der flüssige Theil, welcher döglingsaures Döglyloxyd ist, mit Kali zersetzt wird. Das Döglal ist also der Alkohol, welcher, wie der gewöhnliche durch Zersetzung der Aetherarten mittelst Kali, eben so aus dem döglingsauren Döglyloxyd abgeschieden wird. Der Alkohol Döglal erstarrt erst unter 0°; mit der Untersuchung seiner Verbindungen ist der Verfasser jetzt beschäftigt.

Gleichzeitig beobachtete der Verf., dass Aethal, 275 — 280° mit Kali-Kalk behandelt, nicht blos Stea säure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsä liefert, sondern auch Buttersäure. Dasselbe findet s wenn Palmitinsäure bei 270° mit Kali-Kalk erhitzt w Der Verf. glaubt daher, dass Heintz nicht berechtigt das Aethal als aus vier verschiedenen Alkoholen besteh zu betrachten, sondern dass ebensowohl Stearinsäure, M ristinsäure und Laurostearinsäure wie Buttersäure ein Z setzungsprodukt der Palmitinsäure seien.

---

3) *Schwefelcyanäthylen.*

Lässt man nach H. L. Buff (Ann. d. Chem. u. Phar XCV, 302) Chloräthylen, $C_4H_4Cl_2$, auf Schwefelcyankaliu einwirken, so bildet sich Schwefelcyanäthylen, welches f genau folgenden Eigenschaften besitzt: etwas löslich in kochende Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, woraus es si in farblosen, stark glänzenden rhombischen Tafeln au scheidet. Die Krystalle schmelzen und zersetzen sich b höherer Temperatur unter Ausstossung eines scharfe nach gebrannten Zwiebeln riechenden Dampfes, mit Wa sehr langsam unzersetzt flüchtig, der Dampf greift Augen u Nase stark an. Aus Wasser krystallisirt es in klein sternförmig vereinigten Nadeln.

Mit Barytwasser und Bleioxyd oder Quecksilberoxy gekocht, giebt Schwefelcyanäthylen den Schwefel ab, bildet sich Schwefelquecksilber, kohlensaurer Baryt u in schwer löslicher, Quecksilber enthaltender Körper. M Ammoniak bildet Schwefelcyanäthylen eine in Wasser leic lösliche Substanz, die mit Quecksilberoxyd Schwefelquec silber und eine schwefelfreie Quecksilberverbindung liefe

---

4) *Ueber den Harnstoffgehalt im diabetischen Harn.*

Die bisherigen Untersuchungen diabetischen Urins haben sich meistentheils auf den Harnstoffgehalt nicht mit erstreckt. Dass Harnstoff darin nicht fehle, lehren die reichlichen Ammoniaksalze, welche sich aus solchem Harn erhalten lassen. E. E. Schmid hat versucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 231), nach Liebig's Methode den Harnstoff quantitativ zu bestimmen. Da aber der untersuchte Harn kaum 2 p. C. Harnstoff enthielt und bei solchem Gehalt nach Liebig die Probe mit dem Quecksilbersalz starker Correction bedarf, so fällte der Verf. den Harnstoff-Quecksilberniederschlag aus, filtrirte ihn ab, zersetzte ihn durch Schwefelwasserstoff und dampfte das Filtrat vom HgS ein; er erhielt Krystalle in einer schmierigen Mutterlauge und fällte darum mit Salpetersäure den Harnstoff.

Die Differenz zwischen der voluminometrischen und der directen Bestimmung (aus salpetersaurem Harnstoff berechnet) betrug 0,15 p. C. Diese Grösse ist bei dem ohnehin geringen Gehalt des Urins an Harnstoff hinreichend gross, um die Bestimmung unzuverlässig zu nennen. Welche Zahlen die zuverlässigen sind, lässt sich nicht sagen. Wahrscheinlich haben beide nur geringen Werth, und zwar die der Titrirprobe nicht mehr, als die der andern, weil bei ersterer die Correction sehr schwierig ist.

In dem vom Verf. untersuchten diabetischen Urin schied Salzsäure keine Harnsäure aus. Aus dem eingedampften Harn zog Aether eine Säure, wahrscheinlich Hippursäure, aus.

5) *Ueber Cystin.*

Diesen selten auftretenden Körper hat F. Toel (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 247) als Bestandtheil des Harns zweier Schwestern seit mehren Jahren zu beobachten Gelegenheit gehabt. Nach einer Nierenentzündung blieb der

Morgenharn noch lange Zeit schleimig und setzte sechsseitige Tafeln mit den Eigenschaften des Cystins ab; nachdem die Schmerzen in der Nierengegend aufgehört, dauerte die Cystinausscheidung, manchmal auch in Gestalt stecknadelkopfgrosser Steinchen, fort. Es ging durchschnittlich mit dem Morgenharn 0,01 Grm. Cystin ab, mit dem Tagesharn nichts, aber es war ausserdem noch stets im Harn etwas gelöst und zwar mehr als sich abgesetzt hatte.

Das gesammelte Cystin war leicht löslich in Alkalien und Säuren, fast unlöslich in Wasser, verbrannte beim Erhitzen mit grünlicher Flamme und entwickelte dabei einen eigenthümlichen Geruch. Mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt gab es eine Quantität $\dot{B}a\ddot{S}$, der 25,4 p. C. Schwefel im Cystin entsprach; die Formel $C_6H_7NO_4S_2$ verlangt 26,4 p. C.

Um die Menge des täglich ausgeschiedenen Cystins zu bestimmen, wurde zuerst der Gehalt des Harns an Schwefelsäure ermittelt, dann eine Menge desselben eingedampft und der trockne Rückstand mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt. Aus der Lösung wurde die Schwefelsäure bestimmt und die vom Ursprung her vorhandene Schwefelsäure in Abzug gebracht. Der Gehalt des Harns an Cystin betrug in 24 Stunden 1,33 bis 1,8 Grm. In demselben Harn fanden sich 9,4—11,97 Grm. Harnstoff, 1,8 — 2,4 Grm. Harnsäure und 14 — 19 Grm. Harnsalz (nach Liebig bestimmt). Der Harn reagirte sauer und hatte ein spec. Gewicht = 1,015—1,022.

Verbindungen aus den Chloriden von *Cadmium*, *Wismuth* und *Zinn* mit denen der *organischen Alkalien*.

Ausser den von v. Hauer dargestellten Doppelsalzen des Chlorcadmiums (s. dies. Journ. LXVI, 176) hat Williams (Chem. Gaz. Decbr. 1855. No. 315, p. 450) Verbindungen der salzsauren Alkaloïde mit jenen dargestellt.

Mässig concentrirte Lösungen von *salzsaurem Chinolin* d *Chlorcadmium* erstarren zu einer harten Masse von ystallen, die mit Alkohol gewaschen und bei 100° C. ge- ıcknet der Zusammensetzung $C_{18}H_7NHCl + 2CdCl$ ent- rechen.

Anilin giebt unter ähnlichen Umständen mit Chlorcad- um ebenfalls Krystalle und salzsaures *Lepidin* nicht nder nach kurzer Zeit. Schwieriger lassen sich die tsprechenden Salze von Nicotin und Cinchonin darstellen.

Vermischt man sehr concentrirte Lösungen von Chlor- smuth und salzsaurem Chinolin, so erhärten sie zu einer ıasse, die kaum dem Drucke eines Glasstabes nachgiebt, Wasser unlöslich ist und aus heisser Salzsäure in sei- nglänzenden Nadeln sich absetzt.

Uranchlorid giebt mit salzsaurem Chinolin ein sehr hönes Doppelsalz, welches dem Uranoxyd-Ammoniak alog zusammengesetzt zu sein scheint.

---

7) *Kupfervitriol auf Stypticit.*

Ein unter dem Namen Copiapit aus Chili erhaltenes ineral hatte nach Ed. Tobler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 383) alle Eigenschaften, welche Hausmann dem ypticit zuschreibt. Die Analyse stimmte mit der Zusam- ensetzung, welche H. Rose für die strahlige Varietät r Copiapite aufstellt, nämlich in 100 Th.:

$\ddot{F}e$	31,69
$\ddot{S}$	31,49
$\dot{H}$	36,82

entsprechend $2.\ddot{F}e\ddot{S}_2 + 21\dot{H}$.

Neben diesem Stypticit fand sich noch ein Mineral in einen undeutlichen Krystallen von blauer etwas grün- ıher Farbe und der Zusammensetzung des Kupfervitriols ıS + 5H.

Beide Vitriole sind augenscheinlich Zersetzungspro- ıkte des Kupferkieses.

---

8) *Ueber columbischen Guano und das Verhalten des phosphorsauren Kalks der Knochen.*

Unter dem Namen „Maracaibo-Guano“ kommt eine Sorte Guano in den Handel, die muthmasslich von einigen Inseln des caraibischen Meeres stammt und sich durch eine bedeutende Düngungskraft auszeichnet. Die Masse besteht aus Stücken, die äusserlich emailartig graulich weiss, inwendig chocoladenbraun, dicht und dazwischen hellbraun und porös sind, übrigens leicht zu einem bräunlich grauen Pulver zerrieben werden können. Von den Originalmassen hat C. Morfitt (*Chem. Gaz.* Decbr. 1855. No. 315, p. 451) eine Analyse gemacht, welche folgendes Ergebniss lieferte:

Wasser (über Schwefelsäure im Vacuo abgegeben)	0,500
„ (bei 100° C. abgeg.)	1,500
„ (über 100° C. verloren)	5,100
Organische Materie, in Säuren löslich	1,490
„ „ „ „ u. Wasser unlöslich	0,340
„ „ „ Wasser löslich	0,800
Sand und unlösliche unorgan. Substanzen	0,490
Kohlensäure	0,060
Chlorammonium	0,090
Magnesia (löslich)	0,010
Phosphorsaurer Kalk (löslich)	0,210
Schwefelsäure	3,230
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,920
Phosphorsäure	39,587
Kalkerde	40,565
Phosphorsaure Magnesia	5,930
	100,822

Die Zahlen für Kalk, Magnesia und Phosphorsäure geben nach Abzug der im phosphorsauren Eisenoxyd enthaltenen Phosphorsäure keine Formel, die bis jetzt bekannten Verbindungen entspräche; es ist für das Magnesiasalz und für $\dot{C}a_3\ddot{P}$ hinreichende Phosphorsäure vorhanden und sogar noch so viel, dass ein Theil Kalk als neutraler oder zweifach phosphorsaurer angenommen werden könnte. Indess löst kaltes Wasser nur sehr wenig eines Phosphats heisses Wasser zwar mehr, aber erst nach längerem ren. Hierbei machte der Verf. die Beobachtung, dass ades Wasser sowohl das neutrale Magnesiaphosphat

als auch die Knochenerde $\dot{C}a_2\dddot{P}$ zersetzt; denn das Filtrat von beiden giebt mit Ammoniak einen Niederschlag und das Filtrat von diesem reagirt noch auf Phosphorsäure.

Die bekannte Erscheinung, dass die Lösung der Knochenerde wie die des Magnesia-Ammoniak-Phosphats in Säuren bei Sättigung mit Ammoniak nicht alle Phosphorsäure wieder ausscheiden lässt, hat auch der Verf. beobachtet und macht deshalb darauf aufmerksam, dass die gewöhnliche Bestimmungsmethode des phosphorsauren Kalks im Guano ungenau sei, sofern sie auf der Absättigung der sauren Lösung mit Ammoniak und Wägen des dabei entstandenen Niederschlags beruhe.

---

9) *Titrirung des Blutlaugensalzes.*

Eine ungefähre Ermittlung des wahren Gehalts an Kaliumeisencyanür im Blutlaugensalz gründet J. W. Slater (*Chem. Gaz.* Decbr. 1855. No. 315, p. 460) auf die Anwendung des übermangansauren Kalis, durch welches Kaliumeisencyanür in Cyanid verwandelt wird, indem die Flüssigkeit sich erst grün, dann kastanienbraun färbt. Die zu untersuchende Lösung wird während der Titrirung erhitzt und das Ende der Operation ist angezeigt, wenn der letzte Tropfen übermangansauren Kalis keine grüne Färbung mehr erzeugt. Um den Gehalt der Lösung des übermangansauren Kalis zu ermitteln, wird sie an einer Lösung reinen Kaliumeisencyanürs abgestimmt, und zwar, wie sich von selbst versteht, vor jeder neuen Probe, die einige Zeit nach dem letzten Gebrauch angestellt wird, von Neuem, da sich bekanntlich das übermangansaure Kali nicht unzersetzt lange aufbewahren lässt.

---

10) *Reaction der Eisenoxydulsalze bei Anwesenheit von Kupfersalzen.*

Wenn ein Eisenoxydulsalz in nicht unbeträchtlicher Menge mit einem Kupfersalz vermischt und dann mit

Kaliumeisencyanürlösung versetzt wird, so entsteht nach J. W. Slater (*Chem. Gaz.* Novbr. 1855. No. 313, pag. 414) sogleich ein tief blauer Niederschlag, der kaum von Berlinerblau zu unterscheiden ist und es zeigt sich die sonst den Kupfersalzen eigenthümliche rothbraune Fällung nicht, wenn auch der Gehalt der letzteren 50 p. C. ausmacht, ausser wenn man die Lösung des Kaliumeisencyanürs sehr vorsichtig hinzufügt.

Der blaue Niederschlag, der aus den gemischten Salzlösungen fällt, verändert sich nach langem Stehen in seiner Farbe nicht.

In einem Gemisch von Eisenoxyd- und Kupfersalz fällt Kaliumeisencyanür einen schmutzig olivengrünen Niederschlag, der ungefähr das Mittel hält zwischen der Farbenmischung aus den beiden Niederschlägen jedes einzelnen Metallsalzes.

---

11) *Analyse der Chromerze.*

Folgende Methode zur Ermittelung des Chromgehalts im Chromeisenstein schlägt P. Hart (*Chem. Gaz.* Decbr. 1855. No. 315. pag. 458) als bequemste vor: Man trägt in geschmolzenen Borax ungefähr $^1/_8$ seines Gewichts fein pulverisirtes Erz ein, rührt oft um und lässt den Platintiegel noch eine halbe Stunde in heller Rothgluth, setzt dann so lange trocknes kohlensaures Natron zu, als noch Aufbrausen entsteht und fügt nun allmählich das Dreifache vom Gewicht des angewandten Erzes von einem Gemisch aus gleichen Theilen Salpeter und Soda hinzu, indem man fleissig mit dem Platindrahte umrührt. Nach einigen Minuten fortgesetzten Schmelzens ist dann alles $\dot{C}r$ in $\ddot{C}r$ verwandelt und man kocht nun die Masse mit Wasser aus, um die Lösung mittelst Zinnchlorür zu titriren. Zweckmässig ist es, den in Wasser unlöslichen Rückstand mit Salzsäure zu behandeln, um sich zu überzeugen, dass keine chromsaure Verbindung zurückgeblieben sei.

LXXII.

Untersuchungen über die Constitution des Bluts verschiedener Gefässe und den Zuckergehalt derselben insbesondere.

Von

C. G. Lehmann.

(Aus d. Ber. d. kön. sächs. Gesellsch. d. Wissensch.)

Ueber die Methode, welche ich bei Ausführung der im Folgenden mitgetheilten Blutanalysen befolgt habe, bedarf es hier keiner weitern Auseinandersetzung, da sie im Allgemeinen völlig dieselbe ist, welche bei Anstellung der vergleichenden Analysen des Pfortader- und Lebervenenblutes (d. Journ. LIII, 205) angewendet wurde. Der Zweck der ersten hier vorliegenden Reihe von Untersuchungen war zunächst darauf gerichtet, *die Verschiedenheiten des Blutes verschiedener Venen hauptsächlich dem Arterienblute gegenüber* in den Hauptbestandtheilen zu ermitteln. Leider habe ich seit dem Jahre 1851 nicht Gelegenheit gehabt, diese Untersuchungen, welche in vieler Beziehung einer weitern Ausdehnung bedürfen, in der ursprünglich beabsichtigten Ausdehnung fortzusetzen; ich muss mich daher darauf beschränken, die damals erlangten Resultate und die spärlichen aus diesen hervorgehenden Folgerungen mitzutheilen. Die ausgeführten Analysen beziehen sich auf das Blut verschiedener Venen und Arterien bei fünf *Pferden*. Das Blut wurde in derselben Weise nach der Tödtung der Thiere aus den einzelnen Gefässen gesammelt, wie das früher bei der Gewinnung des Pfortader- und Lebervenenbluts geschehen war.

Das Pferd No. I war 13 Jahr alt, gesund, aber ziemlich abgetrieben, weiblichen Geschlechts, wurde, nachdem es 4 Stunden vorher Heu und Kleie verzehrt hatte, getödtet, und Blut aus der Drosselarterie und der Sporader entlehnt.

Das Pferd No. II, Wallach, 15 Jahr alt, gesund, war 3 Stunden vor der Tödtung mit Kleie und Heu gefüttert worden. Von dem Leichnam wurde Blut aus der Drosselarterie, der Drosselvene, der Sporader und der untern grossen Hohlvene entlehnt.

Das Pferd No. III, 18 Jahr alt, weiblichen Geschlechts, abgetrieben, wurde 4 Stunden nach der Fütterung mit Kleie und Heu getödtet und Blut aus der Drosselarterie, der grossen Kopfvene (*V. cephalica*) und untern Hohlvene vor dem Eintritte der Lebervenen gesammelt.

Das Thier No. IV, 13 Jahr alt, Wallach, gesund, wurde wegen Hufverletzung getödtet, nachdem es 5 Stunden vorher Heu und Hafer gefressen hatte; von ihm wurde Drosselarterien-, Drosselvenen- und Digitalvenenblut genommen.

Das Pferd No. V, 18jährig, Wallach, ganz gesund, nur etwas abgetrieben, wurde getödtet, nachdem es 5 Stunden vorher Kleie und Heu verzehrt hatte; demselben wurde Drosselarterienblut und Blut der untern Hohlvene, unter der Stelle, wo die Lebervenen in jene einmünden, entzogen. Diesem Hohlvenenblute war also kein Lebervenenblut beigemengt.

Obgleich bei den Mittheilungen solcher Untersuchungen die Detailangaben der einzelnen Bestimmungen eigentlich unerlässlich sind, so glaube ich wenigstens an diesem Orte dieselben übergehen zu dürfen, da ihre grosse Anzahl einen allzu bedeutenden Raum einnehmen würde. Nicht nur weil bei diesen Untersuchungen die äusserste Genauigkeit nothwendig ist, um sich aus den immerhin an Zahl geringen Beobachtungen irgend einen Schluss erlauben zu dürfen, sondern auch weil die geringsten Fehler im Austrocknen, im Coaguliren der Albuminate unter Zusatz von Essigsäure (der sehr eng begrenzt ist und genau beobachtet sein will, damit nicht ein wenn auch geringer Theil derselben in Lösung bleibt), im Einäschern (durch Verflüchtigung der lockern Asche mittelst des Luftzugs) u. dergl. m. sogleich erhebliche Differenzen in den auf 100 Th. berechneten Resultaten hervorbringen,

habe ich es bei allen diesen Analysen für nothwendig erachtet, für *jede einzelne Berechnung je zwei Bestimmungen* zu machen, und wenn diese nicht mit einander übereinstimmten, noch eine dritte auszuführen. Ohne diese Vorsicht kann man bei der sorgfältigsten Aufmerksamkeit auf die einzelnen Bestimmungen sich nicht genug vor falschen Resulten und daraus entlehnten Fehlschlüssen schützen. Die Schwankungen in der Constitution des Bluts unter verschiedenen physiologischen Verhältnissen und besonders in den verschiedenen Venen sind ohnedem der Art, dass, wenn noch irgend welche Beobachtungsfehler von nicht allzu geringer Ausdehnung hinzukommen, jede weitere Schlussfolgerung ungerechtfertigt ist. Wenn wir die mannichfach auf die Blutconstitution eingreifenden physiologischen Verhältnisse als solche erkennen und beurtheilen wollen, so müssen vor allem die chemischen Grundlagen unerschütterlich fest stehen; sonst geht uns jede Möglichkeit verloren, das Dunkel dieser Region des thierischen Stoffwechsels einigermassen zu lichten. Aus diesem Grunde habe ich mich auch darauf beschränkt, nur wenige Stoffe mit Sicherheit zu bestimmen, anstatt das vorliegende Material z. B. zur Bestimmung der einzelnen Salze und dergleichen zu verwenden.

Die in folgender Tabelle mitgetheilten Zahlenresultate sind daher durchgängig die Mittelresultate je zweier Bestimmungen desselben Objectes.

	I.		II.			
	Art.	Abd. ext.	Art.	Jug.	Abd. ext.	C
Serum	25,873	31,090	45,001	42,184	38,724	28
Blutkuchen	74,127	68,910	54,999	57,816	61,276	71
Faserstoff	0,446	0,639	0,413	0,337	0,604	0
Serumrückstand	8,706	8,894	9,092	8,841	8,733	9
Wasser	91,294	91,106	90,008	91,159	91,267	90
Albumin	6,603	6,570	7,494	7,690	7,595	7
Salze	0,848	0,808	0,868	0,833	0,784	0
Extractivstoffe	1,255	1,516	0,730	0,318	0,354	0
Cruorrückstand	25,945	18,871	21,742	26,274	17,853	26
Wasser	74,055	81,129	78,258	73,726	82,147	73
Coagulables	22,471	17,489	20,363	24,916	16,858	25
Salze	0,880	0,808	0,741	0,768	0,547	0
Extractivstoffe	2,594	0,674	0,638	0,590	0,148	0
Feste Stoffe des Serums in 100 Th.						
Albumin	75,844	73,870	82,424	86,981	86,969	82,
Salze	9,740	9,084	9,547	9,422	8,978	9,
Extractivstoffe	14,416	17,046	8,029	3,597	4,053	8,
Feste Stoffe des Cruors in 100 Th.						
Coagulables	86,610	92,676	93,657	94,831	94,426	94,
Salze	3,391	4,281	3,408	2,923	3,075	2,
Extractivstoffe	9,999	3,043	2,935	2,246	2,499	2,
Gesammtblut.						
Wasser	78,185	83,713	83,539	80,767	85,104	78,
Fette Stoffe	21,815	16,287	16,461	19,233	14,896	21,
Trockne Blutkörperchen	13,913	7,478	8,176	12,249	6,747	13,
Nach C. Schmidt berechnete						
Blutkörperchen	55,652	29,912	32,704	48,996	26,988	55,
Intercellularflüssigkeit	44,348	70,088	67,296	51,004	73,012	44,
Fester Rückstand der Blutkörperchen nach C. Schmidt	17,547	9,471	9,967	14,417	7,969	17,
Serum nach C. Schmidt.						
Fester Rückstand	3,822	6,177	6,081	4,479	6,323	3,
Albumin	2,899	4,563	5,012	3,896	5,499	3,
Salze	0,372	0,561	0,580	0,422	0,567	0,
Extractivstoffe	0,551	1,053	0,489	0,161	0,257	0,

III.			IV.			V.	
Art.	Ceph.	Cava	Art.	Jug.	Digit.	Art.	Cava
16,000	47,350	15,660	15,748	18,371	22,361	11,185	13,027
84,000	52,650	84,340	84,252	81,629	77,639	88,815	86,973
0,047	0,219	—	0,507	0,568	0,677	0,407	0,085
8,311	7,802	8,801	8,786	8,312	8,574	10,165	10,434
91,689	92,198	91,199	91,214	91,688	91,426	89,835	89,566
6,160	5,933	6,243	7,162	7,113	7,140	7,984	8,343
0,800	0,833	0,836	0,878	0,802	0,780	0,853	0,887
1,351	1,036	1,722	0,746	0,397	0,654	1,328	1,004
28,801	26,456	26,942	26,184	19,392	17,976	27,043	25,681
71,199	73,544	73,058	73,816	80,608	82,024	72,957	74,319
25,775	23,919	24,571	23,750	17,053	15,897	23,380	23,984
1,023	1,013	1,100	1,002	0,879	0,913	1,004	0,728
2,003	1,524	1,271	1,432	1,460	1,176	2,659	0,969
74,118	76,045	70,934	81,516	85,575	83,275	78,544	81,876
9,878	10,675	9,499	9,993	9,649	9,097	8,392	8,501
16,004	13,280	19,567	8,491	4,776	7,628	13,046	9,623
89,493	90,410	91,199	90,704	87,939	88,435	86,455	93,392
3,552	3,829	4,082	4,201	4,533	5,079	3,720	2,835
6,955	5,761	4,719	5,095	7,528	6,486	9,825	3,773
74,441	82,216	75,900	76,182	82,186	83,571	74,548	76,242
25,556	17,784	24,100	23,818	17,814	16,429	25,452	23,758
18,761	10,608	16,775	15,974	9,796	7,209	16,610	14,791
75,044	42,432	67,100	63,896	39,184	28,836	66,440	59,164
24,956	57,568	32,900	36,104	60,816	71,164	33,560	40,836
23,429	13,091	21,205	20,184	12,238	9,709	21,675	19,421
2,070	4,474	2,895	3,127	5,008	6,043	3,370	4,252
1,535	3,403	2,054	2,549	4,285	5,033	2,647	3,481
0,199	0,448	0,275	0,312	0,483	0,550	0,283	0,361
0,336	0,423	0,566	0,266	0,240	0,440	0,440	0,410

Vergleichen wir zunächst die in dieser Tabelle niedergelegten Resultate, so dürfte aus den Zahlen, welche das *Verhältniss des Serums zum Blutkuchen* betreffen, nicht füglich ein bestimmter Schluss zu ziehen sein. Dass aus der Menge des vom Blutkuchen abgeschiedenen Serums nicht überhaupt auf die Menge des im Blute enthaltenen Serums geschlossen werden darf, ist bekannt; allein in den vorliegenden Fällen dürfte nicht einmal ein Schluss auf die grössere oder mindere *Contractilität des Blutkuchens* gestattet sein, da das der Untersuchung vorliegende Blut, wenn es auch noch so schnell nach dem Tode des Thieres den betreffenden Blutgefässen entlehnt wurde, sich doch meist schon in einem gallertartigen oder halbgeronnenen Zustande befand; die ausgedehntere Berührung mit atmosphärischer Luft und andere Einflüsse, denen das Blut bei dieser Art des Aufsammelns ausgesetzt war, musste auf die Contractilität des Blutkuchens und demnach auf die Menge des ausgepressten Serums nothwendiger Weise influenziren.

Die Berechnungsweise der Blutkörperchen nach C. Schmidt giebt zwar nur annähernde Resultate: allein wir werden weiter unten sehen, dass sich doch nach dieser Berechnungsweise eher ein Urtheil über das Verhältniss zwischen Cruor und Serum fällen lässt, als wenn wir die Bestimmungen des Serums und Blutkuchens zu Grunde legen.

Vergleichen wir den *Faserstoffgehalt* des Bluts der *kleineren Venen* mit dem des *Arterienblutes*, so finden wir in jenem constant mehr als im arteriellen Blute. In den beiden erstern Fällen verhält sich der Faserstoffgehalt des Arterienblutes zu dem der Sporvenen = 4:6. Berechnen wir im dritten und vierten Falle das Verhältniss desselben Stoffs in den Arterien zu dem in der Cephalica und Digitalis, so stellt sich als mittlere Proportion etwa 4:6,5 heraus. Darf man aus diesen 4 Fällen einen Schluss ziehen, so würde man in den kleineren Venen einen grösseren Gehalt an Fibrin anzunehmen haben, als in den Arterien, man müsste dann glauben, dass das Fibrin wohl

hauptsächlich im Capillargefässsystem gebildet würde, wobei indessen nicht ausser Acht zu lassen, dass das Fibrin wegen Verminderung der Blutkörperchen in den Capillaren theilweise nur relativ vermehrt erscheint.

Die zwei Fälle *Jugularvenenblutes* gestatten wohl keine weitern Folgerungen; sie lassen höchstens den Gedanken aufkommen, dass der Faserstoffgehalt in diesem Blute mit dem der Arterien ziemlich übereinstimmt oder mannichfachen Schwankungen unterliegt. Auffallend ist dagegen, dass der Faserstoffgehalt des *Hohlvenenblutes* selbst in den beiden Fällen wo dasselbe nicht mit dem fibrinfreien Lebervenenblut gemischt war, gegenüber dem Arterienblute ausserordentlich gering gefunden wurde. Die Proportion des Fibrins in allen 3 Fällen würde durchschnittlich etwa 410 : 214 sein. Da die kleineren Venen so reich an Fibrin sind, ist dieses Verhältniss um so auffallender. Das wahrscheinlichste dürfte daher sein, dass das Fibrin hauptsächlich im Laufe des Arterienblutes gebildet, dass seine Menge im Capillargefässsystem, wo sichtlich noch viel Sauerstoff gebunden wird, erheblich vermehrt wird, dass dasselbe aber in den grössern Venen zu Grunde geht. Früher ist von mir mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass im Capillarsystem der Leber das Fibrin des Pfortaderblutes gänzlich schwindet.

Gehen wir nun zu einem Vergleiche des *Serums* der verschiedenen Blutarten über und ziehen zunächst den Gehalt an *festen Bestandtheilen* in Betracht, so stellt sich für die Cava durchgängig ein Plus an solchen, für die kleineren Venen und die Jugularis dagegen constant ein Minus heraus; in den 3 Fällen untersuchten Cavablutes verhält sich der Rückstand des Serums zu dem des entsprechenden Arterienblutes = 9,5 : 9,2, in den vier die kleineren Venen und die Jugularis betreffenden Fällen wäre die mittlere Proportion zwischen festen Stoffen des Venen- und Arterienblutserums = 8,5 : 8,7 mit einziger Ausnahme von No. I. Die Zunahme der festen Bestandtheile gegenüber den kleineren Venen dürfte wohl leicht aus dem Zuflusse des von der Leber und den Nieren zuströmenden, erheblich concentrirten Bluts abzuleiten sein.

Dass dagegen das Arterienblutserum constant weniger feste Stoffe und also mehr Wasser enthält, als das der Hohlvenen, dürfte schwer zu deuten sein, wenn man nicht etwa annehmen will, dass das Serum des Cavablutes bei seiner Umwandlung in arterielles einen Theil seiner festen Bestandtheile zur Bildung von Blutkörperchen abgebe.

Ziehen wir den *Salzgehalt* des Serums in Betracht, so zeigt sich derselbe fast constant *grösser im Arterienblute* als in dem aller Venen (mit Ausnahme zweier Fälle von Cavablutserum). Diese Vermehrung der Salze im Arterienblute kann natürlich nur eine relative sein, bedingt durch den Untergang organischer Materien in den Lungen; dies beweist auch der Vergleich der Salze im festen Rückstande des Serums aller Venen mit dem des Arterienblutes. Wenn 100 Th. des festen Rückstands vom arteriellen Serum in den 5 Fällen durchschnittlich 9,51 Th. Mineralstoffe enthalten, so finden wir den Salzgehalt im arteriellen Rückstande zu dem der kleinern Venen und der Jugularis = 9,8 : 9,5, und selbst in allen 3 Fällen zu dem der Cava durchschnittlich = 9,3 : 8,8. Dass die *organischen Bestandtheile des Bluts in den Lungen eine erhebliche Verminderung erleiden*, ist demnach ausser allem Zweifel, so wenig man auch der Annahme geneigt sein kann, dass in den Lungen eine unmittelbare Consumtion oder Verbrennung stattfinde. Die sich in den Lungen ausscheidende Kohlensäure dürfte aber doch wohl im venösen Blute nicht so locker gebunden sein, als man jetzt gewöhnlich anzunehmen geneigt ist.

Man sollte nun glauben, dass diese Vernichtung organischer Materien sich lediglich auf die sogenannten *Extractivstoffe* erstrecke und das beweisen auch durchschnittlich die betreffs dieser Stoffe erhaltenen Resultate: allein selbst ein Theil des *Albumins* geht bei dem Durchgange durch die Lungen zu Grunde und wird möglicher Weise in Fibrin und andre nicht gerinnbare Stoffe umgewandelt. Vergleichen wir namentlich den Albumingehalt der festen Rückstände des Serums der verschiedenen Blutarten, so ergiebt sich eine constante Verminderung desselben im Arterienblute; das durchschnittlich gefundene Ver-

iss im Arterienblute zu dem Venen ist = 79,6 : 81,6; also im l findet man im festen Serumstande des Arterienbluts 2 p. C. min. weniger, als in dem der in.

Eine Vergleichung der Resultate *ruoranalysen* kann nicht zu einiaassen schlussfertigen Ergebn führen, da die grossen Verdenheiten in der Menge vom uchen eingeschlossenen Serums i solchen Versuch unzulässig einen lassen. Wir wenden daher zunächst zur Vergleig des *Wassergehalts* des Gentbluts und des *Gehalts an Blutrchen* in den verschiedenen Blut. Hier tritt uns vor allem eine Bestätigung des von Becquerel Rodier und vielen Andern ausrochenen Satzes entgegen, dass Vassergehalt des Blutes gewöhnm umgekehrten Verhältnisse zum örperchengehalte steht. In dem ans untersuchten Blute der *klei-Venen* ist constant mehr Wasser hschnittlich 6 p. C.) enthalten, n dem der *Arterien*, an sogenannrocknen Blutkörperchen aber conweniger (durchschnittlich eben-6 p. C.). Eben so finden wir im der *Cava*, wenn dasselbe unterder Einmündungsstelle der Lebern gesammelt wurde, constant ger (2 p. C.) Blutkörperchen als rterienblute. Nur in dem Falle, as Blut aus dem Brusttheile der n Hohlvene entlehnt wurde (No. II.)

	I.		II.			III.			IV.			V.	
Feste Rückstände in 100 Th.	Art.	Abd.	Art.	Jug.	Abd.	Cava	Art.	Coph.	Cava	Art.	Jug.	Dig.	Art.	Cava
des Serums p. C.	8,706	8,894	9,092	8,841	8,733	9,085	8,311	7,802	8,801	8,786	8,312	8,574	10,156	10,434
d. Blutkörperchen p. C.	31,5	31,6	30,49	29,4	29,5	31,4	31,2	30,8	31,6	31,6	31,2	33,6	32,62	32,6
Proport. beider	10:36	10:35	10:33,5	10:33,2	10:33,8	10:34,5	10:39,5	10:35,9	10:35,9	10:35,9	10:37,5	10:39,0	10:32,0	10:31,2

sehen wir das Cavablut reicher an Blutzellen als das der Arterien. Diese Erfahrung dürfte nur eine Bestätigung der von uns in der frühern Abhandlung mitgetheilten Thatsache sein, wonach wir das Lebervenenblut reicher an Blutzellen, als das Blut aller andern Gefässe gefunden haben; denn die grössere Menge der in dem obern Theil der aufsteigenden Hohlvene enthaltenen Blutkörperchen ist wohl nur von dem Zuflusse des Lebervenenblutes abzuleiten.

Hierauf beschränken sich die Schlussfolgerungen, welche sich etwa aus den oben angeführten Zahlenresultaten mit einiger Wahrscheinlichkeit entlehnen lassen dürfen. Wir haben, um eine ungefähre Anschauung der Constitution des Blutes im physiologischen Sinne zu geben, in obiger Tabelle noch die Resultate der Berechnung nach C. Schmidt's Methode gegeben; die Zahlen sind immerhin nur als höchst ungefähre Andeutungen der Blutconstitution zu betrachten; denn wir verkennen keineswegs die wohl begründeten Einwände, welche man der Schmidt'schen Deduction und Verfahrungsweise überhaupt machen kann; indessen können weitere Berechnungen an thatsächlich ausgeführten genauern Analysen möglicher Weise dazu führen, nach Grundlage der unsicheren Berechnungsweise Schmidt's einen Modus zu finden, nach welchem eine der Natur entsprechendere Berechnungsweise der Analysen möglich wird. Wir wollen uns hier über unsere hierauf eingehenden Ideen und einige weitere dieselben betreffende Versuche nicht ausführlicher verbreiten, sondern begnügen uns hier, nur noch tabellarisch die Verhältnisse anzudeuten, in welchen nach jener Schmidt'schen Berechnungsweise die festen Bestandtheile des Serums zu denen der physiologischen Blutkörperchen auf 100 Th. berechnet stehen.

Wir knüpfen an die hier mitgetheilten Zahlen keine weitern Betrachtungen und Folgerungen, da uns zu solchen jene Methode Schmidt's noch nicht hinreichend zu berechtigen scheint oder wollen wenigstens subjectiven Anschauungen, wie sie jeder sich nach jenen Zahlen bilden kann, nicht weiter vorgreifen.

Ueber den Zuckergehalt des Bluts verschiedener Gefässe.

Bernard hat schon vor längerer Zeit hervorgehoben, dass der zuweilen im Blute gefundene *Zucker*, wie ihn namentlich C. Schmidt in gemischtem Blute verschiedener Thiere nachgewiesen hatte, hauptsächlich aus den *Venis hepaticis* in das Gesammtblut gelange, und dass derselbe gewöhnlich schon bei dem Durchtritte des Bluts durch die Lungen zerstört würde. Die Versuche, welche ich über den Zuckergehalt des Blutes verschiedener Gefässe bei Pferden angestellt habe (nach einer Methode, auf welche wir weiter unten zurückkommen müssen), stimmen mit der Behauptung Bernard's völlig überein, wogegen meine an Kaninchen und Hunden ausgeführten Versuche keine gleiche Bestätigung derselben liefern. Zunächst wurde der Zuckergehalt des Bluts der *V. cava inferior* untersucht, indem das Blut aus dem obern Theile genannter Vene unmittelbar nach Tödtung des Thiers gesammelt wurde. In solchem Blute von drei verschiedenen Pferden erhielt ich folgende Zahlen: im ersten lieferten 259,9 Grm. Cavablut = 0,0970 Grm. Kohlensäure; da dieses Blut nach 2 besondern Bestimmungen 22,101 p. C. fester Stoffe enthielt, so wird in diesem Falle in 100 Th. festen Rückstands = 0,346 Th. Zucker enthalten gewesen sein. In einem zweiten Versuche wurden aus 103,7 Grm. Cavablut 0,0227 Grm. Kohlensäure gewonnen; da nun dieses Blut = 21,304 p. C. fester Stoffe enthielt, so würden in 100 Th. der letzteren 0,211 Th. Zucker enthalten gewesen sein. In dem dritten Versuche wurden aus 193,7 Grm. Cavablut mittelst Gährung 0,0943 Grm. Kohlensäure erhalten; da dieses Blut 23,804 p. C. fester Bestandtheile enthielt, so würde der in letzterm enthaltene Zucker = 0,492 p. C. betragen haben. Im Blute andrer Venen, namentlich in dem der *Jugularis*, *abdominalis externa* und *cephalica* habe ich eben so wenig als in dem der Arterien bei *Pferden* in den von mir untersuchten Fällen Zucker nachzuweisen vermocht; dagegen wurden im venösen Blute von Kaninchen sowohl als von Hunden, die vegetabilische Nahrung erhalten hatten, von mir und von Dr. v. Becker öfter nicht geringe Mengen von Zucker

nachgewiesen. Dr. v. Becker hat die unter meiner Leitung ausgeführten Untersuchungen an einem andern Orte (Zeitschrift für wiss. Zoologie, Bd. V, S. 123 ff.) genauer beschrieben. Obgleich aus diesen Versuchen mit Bestimmtheit hervorgeht, dass andres venöses Blut, als das der Lebervenen und der untern Hohlvene, unter gewissen Verhältnissen wohl Zucker enthalten kann, so darf man daraus doch noch nicht schliessen, dass die von mir an Pferden ausgeführten Versuche keine exacten Resultate gegeben hätten, und dass die Bernard'sche Behauptung durchaus irrig sei. Die von Dr. v. Becker und mir an Hunden und Kaninchen gemachten Beobachtungen beruhen auf Untersuchungen solchen venösen Blutes, welches nicht aus einer einzigen Vene (wie in den obigen Fällen bei Pferden) gesammelt worden war, sondern welches wegen der Kleinheit der Thiere, um eine zur Analyse ausreichende Menge zu erhalten, entweder aus verschiedenen Venen (mit Ausnahme der Lebervenen und Hohlvenen) und selbst aus arteriellen Gefässen oder durch Verblutung aus den *Vv. jugularibus* entlehnt worden war. In dem einen wie in dem andern Falle kann man durchaus nicht annehmen, dass man rein venöses Blut, so wie es während des Lebens in den betreffenden Gefässen strömt, vor sich gehabt habe, da die in Folge der Tödtungsweise eintretenden abnormen Verhältnisse des Kreislaufs und der Blutumwandlung in den Lungencapillaren wohl unveränderten Zucker in das untersuchte Blut haben gelangen lassen können. Diese Versuche waren aber auch gar nicht in der Absicht angestellt worden, um das normale Verhältniss in Betreff des Zuckergehalts zu prüfen, sondern vielmehr um zu erfahren, welche Quantitäten von Zucker sich im Blute anhäufen müssten, um in den Harn überzugehen. Diese Thiere waren daher mit mehr oder weniger zuckerhaltigen oder zuckergebenden Nahrungsmitteln genährt worden; es lässt sich also aus diesen Versuchen keineswegs schliessen, dass unter den gewöhnlichen Verhältnissen erhebliche Mengen von Zucker aus Leber- und Hohlvenen in die arteriellen Gefässe und von dort in die andern Venen übergehen. Dagegen ist auch nicht zu übersehen, dass

die Pferde, deren Blut ich aus einzelnen Gefässen auf Zucker untersucht habe, im Verhältniss zu ihrem Körpergewicht, nur wenig und zwar nur sehr allmählich sich in Zucker umwandelnde Amylacea genossen hatten. Es ist daher wohl denkbar, dass in diesen Fällen der gebildete Zucker schon in den Lungen zerstört worden oder die Menge des in die Arterien und von dort in die Venen gelangenden Zuckers zu gering gewesen sei, um noch durch chemische Mittel nachgewiesen werden zu können. Eine definitive Entscheidung über die von Bernard angeregte Frage dürfte also wenigstens aus diesen Versuchen nicht abgeleitet werden können.

Vergleichende Analysen des Lebervenen- und Pfortaderbluts bei Hunden nach Fleischkost.

Eine fernere Reihe von Untersuchungen sind von mir mit dem *Blute der Pfortader- und Lebervenen von Hunden* nach je zweitägiger Fütterung mit Fleisch ausgeführt worden, die sich als Parallelanalysen den früher (Sitzungsber. der kön. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. D. Journ. LIII, 205) mitgetheilten Vergleichsanalysen des Pfortader- und Lebervenenbluts von Pferden anschliessen sollten. Es haben sich indessen hierbei keine solchen Differenzen herausgestellt, wie man sie wohl nach der durchaus verschiedenen Nahrungsweise beider Thierclassen hätte erwarten sollen. Diese Analysen führen fast nur zur Bestätigung der früher ausgesprochenen Sätze, zu denen wir durch die Untersuchung der betreffenden Blutarten bei Pferden gelangt waren.

Die Hunde wurden nach zweitägiger Fütterung mit Pferdefleisch durch einen Schlag auf den Kopf getödtet, die Unterleibshöhle geöffnet, die untere Hohlvene über und unter der Einmündungsstelle der Lebervenen unterbunden so wie auch die Pfortader an ihrer Einmündung in die Leber. Von der Pfortader ward das Blut auf die unten näher beschriebene Weise gesammelt (zur Untersuchung wurden in den drei Fällen 42,86 Grm. 59,41 Grm. und 65,45 Grm. genommen); das Lebervenenblut dagegen wurde erst nachher aus dem unterbundenen Theile der Hohlvene

und den Lebervenen aufgenommen (von letzterem wurden 47,51 Grm. 35,64 Grm. und 49,93 Grm. zur Analyse verwendet).

Was die *physikalischen Eigenschaften des Blutes beider Gefässe* betrifft, so habe ich sie im Allgemeinen in Uebereinstimmung mit den von mir früher an Pferden gemachten Beobachtungen gefunden.

Der braunrothe Blutkuchen des Pfortaderblutes bildete zwar nicht, wie bei Pferden, eine Kruste, war aber durchaus consistent und färbte sich an der Luft so wie nach Anwendung neutraler Alkalisalze hellroth, zeigte also keineswegs die Eigenschaften, die man früher dem Pfortaderblut und dessen Placenta insbesondre zugeschrieben hat; selbst nach längerer Zeit blieb der Blutkuchen dicht, elastisch und zeigte keine „Neigung zum Zerfliessen". Das Serum war sehr opalisirend, einmal fast milchig. Das Lebervenenblut war, wie bei Pferden, intensiv dunkelviolett und schied keinen eigentlichen Blutkuchen ab, das Senkungsvermögen der Blutkörperchen gering; das Serum farblos, weisslich trübe. Von geronnenem Faserstoff waren nur in zwei Fällen einzelne (wohl aus der Cava herrührende) Flocken zu entdecken.

Gleich wie bei Pferden habe ich auch bei Hunden an den *farbigen Körperchen des Pfortaderblutes* nicht jene abnormen Gestaltungen wahrnehmen können, welche man ihnen sonst zuschrieb; dieselben unterschieden sich mit einem Worte in nichts von den rothen Körperchen der Jugularvene und andrer Venen; dieselben reihten sich auch während der Betrachtung durch das Mikroskop allmählich geldrollenförmig auf, eine Eigenschaft, welche die farbigen Körperchen *des Lebervenenblutes* durchaus nicht besitzen. Letztere lagern sich, wie wir dasselbe auch beim Lebervenenblute der Pferde gesehen haben, höchstens haufenweise zusammen. Im Allgemeinen erschienen auch hier die rothen Körperchen rundlicher, liessen schwieriger die centrale Depression wahrnehmen und dieselbe nur auf Zusatz von Salzen etwas deutlicher hervortreten. Selbst der reichlichste Zusatz von destillirtem Wasser zum Lebervenenblute liess die meisten rothen Körperchen nicht ver-

schwinden, was in höherem Grade noch früher beim Lebervenenblute von Pferden beobachtet worden war.

Im Pfortaderblute der Hunde fehlten die *farblosen Blutkörperchen* eben so wenig, als in dem der Pferde; Simon, der dieselben gänzlich vermisste, muss daher das Pferdeblut unter eigenthümlichen Verhältnissen untersucht haben, zumal da doch von der Milzvene aus dem Pfortaderblut fortwährend eine an solchen Körperchen reiche Flüssigkeit zugeführt wird. Weit grösser ist aber die Zahl farbloser Zellen im Lebervenenblute, worin ebenfalls das der Hunde mit dem der Pferde übereinstimmt.

Die *Qualität des Fibrins* vom Pfortaderblute fanden wir auch bei den Hunden durchaus nicht verschieden von der des Fibrins andrer Venen; man hat früher den Faserstoff des Pfortaderblutes als gallertartig bezeichnet, allein während bekanntlich der des Chylus und der Lymphe häufig eine solche Beschaffenheit hat, wurde sie an dem des Pfortaderblutes in keinem Falle wahrgenommen. Eben so ist das Albumin durchaus nicht von dem der anderen Venen verschieden.

Was die quantitativen Bestimmungen betrifft, so sind diese ganz in derselben Weise ausgeführt, wie die frühern Analysen des Pfortader- und Lebervenenblutes von Pferden.

Da für diese Berichte eine ausführliche Mittheilung der fundamentalen Einzelergebnisse der Analysen zu umfangreich werden würde, müssen wir uns darauf beschränken, die Endresultate in folgender Tabelle zusammenzustellen. I. ist das Blut eines 3jährigen männlichen Hundes, welcher 18,51 Kilogrm. schwer war; II. das eines etwa vierjährigen Hundes von 16,84 Kilogrm. Körpergewicht und III. das eines weiblichen 22,14 Kilogrm. schweren Hundes.

	I.		II.		III.	
	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.
Serum	27,6	12,8	26,8	13,9	29,9	12,3
Blutkuchen	72,4	87,2	73,2	86,1	70,1	87,7
Faserstoff	0,431	—	0,398	—	0,507	—
Flüss. Serum						
Wasser	89,659	87,329	89,690	87,086	90,113	87,996
Feste Stoffe	10,341	12,671	10,310	12,914	9,887	12,004
Albumin	8,314	8,883	8,441	8,926	8,044	8,684
Salze	0,986	0,867	0,958	0,922	0,960	0,806
Extractivstoffe und Fett	1,041	2,921	0,911	3,066	0,833	2,514
In 100 Th. fester Serumstoffe						
Albumin	80,398	70,104	81,872	69,117	81,359	72,341
Salze	9,535	6,845	9,292	7,143	9,710	6,718
Extractivstoffe und Fett	10,067	23,051	8,836	23,740	8,931	20,941
Flüss. Cruor						
Wasser	75,419	69,933	75,856	70,664	76,089	69,242
Feste Stoffe	24,581	30,067	24,144	29,336	23,911	30,758
Darin Coagulum	22,553	25,848	21,699	25,393	21,405	26,631
Met. Eisen	0,087	0,069	0,077	0,061	0,091	0,072
Salze	0,904	1,448	0,891	1,241	0,846	1,314
Extractivstoffe	1,037	2,702	1,477	2,641	1,569	2,741
Feste Stoffe des Cruor in 100 Th.						
Coagulum	91,750	87,966	89,874	86,558	89,520	86,582
Eisen	0,354	0,228	0,318	0,208	0,380	0,234
Salze	3,677	4,818	3,690	4,230	3,538	4,273
Extractivstoffe	4,219	6,988	6,118	9,004	6,562	8,911
Gesammtblut						
Wasser	78,918	72,159	79,166	72,046	79,775	71,549
Feste Stoffe	21,082	27,841	20,834	27,954	20,225	28,451
Trockne Blutkörperchen	11,499	17,371	11,179	16,237	11,235	18,691
Nach C. Schmidt feuchte Blutzellen	45,996	69,484	44,716	64,948	44,940	74,764
Intercellularflüssigkeit	54,004	30,516	55,284	35,052	55,060	25,236

Aus obenstehender Tabelle geht zunächst hervor, dass vom Pfortaderblute der Hunde mehr Serum abgeschieden wird, als vom Lebervenenblute; das *Verhältniss des Serums zum Blutkuchen* im Pfortaderblute würde sich hier = **100** : **255,5** und im Lebervenenblute = **100** : **651,8** herausstellen, während wir früher bei Pferden (während der Verdauung, in der auch die Hunde begriffen waren, 4 St. nach der letzten Fütterung) das Verhältniss in ersterem Blute = **100** : **193** und in letzterem = **100** : **563** gefunden hätten.

Die Menge des *Fibrins* wurde im Pfortaderblute der Hunde durchschnittlich geringer gefunden, als in dem der Pferde, nämlich in ersterem = **0,445** p. C., in letzterem = **0,506** p. C. Das *Serum* des Pfortaderblutes enthält auch bei Hunden mehr *Wasser* und weniger feste Bestandtheile, als das des Lebervenenblutes. Hier enthält das Serum des Pfortaderblutes durchschnittlich **10,18** p. C. und das der Lebervenen = **12,53** p. C. fester Stoffe, während beim Blutserum der Pferde sich die Mittelzahlen für die festen Stoffe = **8,057** und **10,614** p. C. herausgestellt hatten.

Vergleichen wir die festen Bestandtheile des Serums beider Blutarten unter einander, so finden wir zunächst das *Albumin* des Lebervenenblutserums in erheblicher Abnahme gegenüber dem des Pfortaderblutserums. Unter den festen Stoffen sind im Serum des erstgenannten Blutes durchschnittlich **10** p. C. weniger Albumin enthalten, als in dem des Pfortaderblutes; in diesen Blutarten bei Pferden betrug jene Differenz durchschnittlich nur **8** p. C. Bei Fleischfressern scheint also das Serum beim Durchgang durch die Leber noch mehr Albumin zu verlieren, als bei Pflanzenfressern.

Wir ersehen ferner aus obigen Analysen, dass auch bei Hunden das Serum des Lebervenenbluts erheblich weniger *Salze* enthält, als das des Pfortaderbluts; in **100** Theilen fester Serumstoffe finden sich im Serumrückstande des Lebervenenbluts durchschnittlich **2,610** Th. Salze weniger, als in dem des Pfortaderblutes; bei Pferden wurde diese Differenz im Durchschnitt = **3,208** gefunden. Dass dieser Verlust an Serumsalzen, den das Blut bei seinem Durchtritt durch die Leber erleidet, hauptsächlich durch

vergleichen, im Cruor des Lebervenenbluts durchgängig eine erhebliche *Vermehrung der Salze* (gegenüber dem der Pfortader): wohl ein deutlicher Beweis dafür, dass die von uns im Lebervenenblutserum vermisste Salzmenge zum Theil in die Blutkörperchen übergegangen ist. Diese also auch bei Hunden constatirte Thatsache dürfte wohl eine neue Stütze der von uns bereits früher ausgesprochenen Behauptung bieten, dass *die Blutzellen in der Leber wesentliche Veränderungen erleiden*, wenn solche nicht selbst neugebildet werden sollten. Zugleich leuchtet ein, dass gewisse Salze den Blutkörperchen, ganz unabhängig vom Serum, durchaus eigenthümlich sein müssen, ein Umstand, über welchen uns bekanntlich C. Schmidt zuerst aufgeklärt hat.

Wir begnügen uns hier, auf diese aus den Fundamentalwerthen der chemischen Analyse von selbst hervorgehenden Folgerungen aufmerksam gemacht zu haben, verweisen aber in Betreff der weiteren Schlussfolgerungen und physiologischen Anschauungen, welche sich aus diesen Analysen durch weitere Berechnung der Einzelresultate nach allgemeineren leitenden Maximen gewinnen lassen, ganz auf das, was wir bereits in der oft citirten Abhandlung über die Constitution des Pfortader- und Lebervenenbluts von Pferden in solchen Beziehungen hervorgehoben haben.

Ueber den Fettgehalt des Lebervenen- und Pfortaderbluts.

Wegen der Rolle, welche das *Fett*, namentlich das ölige, möglicher oder wahrscheinlicher Weise bei der Gallenbildung spielt, habe ich wiederholt vergleichende Bestimmungen des Fettgehalts in dem der Leber zufliessenden und davon abströmenden Blute sowohl bei Pferden als bei Hunden vorgenommen. Eingedenk der mit einer genauen Fettbestimmung in thierischen Flüssigkeiten verbundenen Schwierigkeiten, auf die wir bereits in d. Ber. d. K. S. Ges. d. Wiss. 1850, p. 141 aufmerksam gemacht haben, wurde wohleingetrockneter, pulverisirter, wieder getrockneter und gewogener Blutrückstand zunächst mit kochendem Alkohol und dann mit Aether extrahirt, das alkoholische Extract mit Aether behandelt und dem erstern Aetherextracte zugefügt; nach

aussondert, auf 100 Grm. verzehrten Fleisches aber nur 12,212 Grm. (Bidder und Schmidt, Verdauungssäfte und Stoffwechsel 1852 S. 114—209. H. Nasse, *Commentatio de bilis quotidie a cane secreta copia et indole Progr. Marburgense* 1851, und F. Arnold, zur Physiologie der Galle. Denkschr. Mannheim 1854.)

Ueber den Zuckergehalt des Lebervenen- und Pfortaderbluts bei Hunden unter verschiedenen physiologischen Verhältnissen.

Um auch über den *Zuckergehalt* der beiden Venensysteme der Leber bei Hunden zu bestimmten Resultaten zu gelangen, wurden Hunde theils zwei Tage lang ohne Nahrung gelassen, theils eben so lange mit rohem Pferdefleisch gefüttert, theils zwei Tage lang nur mit gekochten Kartoffeln genährt, bevor sie getödtet wurden. Das Blut aus beiden Venensystemen ward auf vorerwähnte Art gesammelt, und nach Bestimmung des festen Rückstands jeder einzelnen Blutprobe eine möglichst grosse Quantität Blut dazu verwendet, um auf die unten näher zu beschreibende Weise Zuckerkali darzustellen; das letztere ward in Wasser gelöst, mit etwas Weinsäure versehen und mit Hefe in dem bekannten Fresenius'schen Apparate der Gährung ausgesetzt. Im Pfortaderblute dreier Hunde, welche während zweier Tage keine feste Nahrung erhalten hatten, wurde auch nicht eine Spur Zucker gefunden. Vom Hunde a wurde aus 42,61 Grm. Lebervenenblut nach Bereitung des Zuckerkalis mittelst Gährung 0,0422 Grm. Kohlensäure erhalten; da dieses Blut 26,539 p. C. fester Bestandtheile enthielt, so ergeben sich für 100 Theile festen Rückstands dieses Bluts = 0,764 Theile Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$). In einem zweiten Falle wurde aus 53,45 Grm. Lebervenenblut so viel Zucker erhalten, dass sich durch Gährung 0,0415 Grm. Kohlensäure bildeten; da der feste Rückstand dieses Bluts = 24,911 p. C. betrug, so berechnet sich, dass unter den festen Stoffen dieses Bluts = 0,638 p. C. Zucker enthalten waren. Im dritten Falle lieferten 45,66 Grm. Lebervenenblut (dessen fester Rückstand = 26,02 p. C. betrug) so viel Zuckerkali, dass

bei der Gährung 0,0466 Grm. Kohlensäure entwickelt wurden, wonach 100 Theile fester Stoffe dieses Bluts = 0,804 Theile Zucker enthalten haben würden.

Das Pfortaderblut von drei anderen Hunden, welche zwei Tage lang mit rohem Pferdefleisch genährt und noch 5 Stunden vor der Tödtung mit solchem gefüttert worden waren, enthielt keine Spur Zucker. Von dem einen dieser Hunde wurden 43,44 Grm. Lebervenenblut zur Zuckerbestimmung verwendet, und aus diesem durch Gährung 0,050 Grm. Kohlensäure erhalten; da dieses Blut 28,94 p. C. fester Stoffe enthielt, so würden für diesen Fall auf 100 Theile fester Stoffe = 0,814 Th. Zucker kommen. 53,46 Grm. Lebervenenblut eines andern Hundes, welches = 28,48 p. C. fester Bestandtheile enthielt, lieferten durch Gährung = 0,0594 Grm. Kohlensäure, wonach in 100 Th. fester Stoffe dieses Bluts = 0,799 Th. Zucker enthalten gewesen sein würden. Im dritten Falle wurden aus 41,62 Grm. Lebervenenblut (mit 27,96 p. C. fester Bestandtheile) = 0,0538 Grm. Kohlensäure erhalten; also waren in 100 Th. festen Rückstands dieses Bluts = 0,946 Th. Zucker enthalten.

Im Pfortaderblute von zwei Hunden, welche 48 Stunden lang mit gekochten Kartoffeln gefüttert und 3 Stunden nach der letzten Fütterung getödtet worden waren, wurde Zucker gefunden, allein in so geringen Mengen, dass eine quantitative Bestimmung unmöglich war. Im Lebervenenblute fanden sich dagegen grosse Mengen von Zucker. 45,45 Grm. solchen Bluts, welches 25,97 p. C. fester Stoffe enthielt, entwickelten bei der Gährung des alkoholischen Kalipräcipitats = 0,0565 Grm. Kohlensäure, wonach 100 Grm. fester Stoffe dieses Bluts 0,981 Grm. Zucker enthalten haben würden. Im zweiten Falle wurden aus 36,89 Grm. Lebervenenblut, in welchem 26,63 p. C. fester Stoffe enthalten waren, = 0,040 Grm. Kohlensäure gewonnen; demnach enthielten 100 Th. der festen Stoffe dieses Bluts = 0,854 Th. Zucker.

Hunde.	Menge des Zuckers in 100 Th. fester Stoffe vom Pfortaderblut.	Lebervenenbl.
2tägige Abstinenz von fester Nahrung		
a.	—	0,764
b.	—	0,638
c.	—	0,804
2tägige Fütterung mit Pferdefleisch		
a.	—	0,814
b.	—	0,799
c.	—	0,946
2tägige Fütterung mit gekochten Kartoffeln		
a.	Spuren	0,981
b.	Spuren	0,854

Ueber den vermeintlichen Zuckergehalt des Pfortaderbluts nach Fleischkost. Chemische und physiologische Untersuchungsmethode.

Obgleich obigen Versuchen nach kaum mehr ein Zweifel darüber obwalten konnte, dass das Blut der Pfortader nach Aufnahme rein animalischer, zuckerfreier Nahrung keinen Zucker enthält, das der Lebervenen dagegen unter den verschiedensten Nahrungsverhältnissen reicher an diesem Stoffe ist, als das Blut jedes andern Blutgefässes: so sah ich mich doch veranlasst, neuerdings noch weitere Versuche über diesen Gegenstand vorzunehmen und zwar insbesondere deshalb, weil sich in Frankreich von mehreren Seiten eine Opposition gegen die Bernard'sche Theorie einer Zuckerbildung in der Leber erhoben hatte, eine Opposition, welche einerseits Gründe gegen die Zuverlässigkeit der von Bernard eingeschlagenen Untersuchungsmethoden geltend machte, andrerseits aber durch die positiven Versuche das Vorhandensein von Zucker in dem Pfortaderblute auch nach Fleischgenuss darzuthun suchte. Theils weil aus diesen Berichten jede Art von Polemik statutengemäss ausgeschlossen ist und wir daher um so weniger veranlasst sind, den unphysiologischen und unphysikalischen von Bernard's Gegnern aufgestellten Hypothesen entgegenzutreten, theils weil wir auch keineswegs geneigt sind, die Bernard'sche Theorie als solche zu vertheidigen, noch weniger im Stande sind, alle

einzelnen von Bernard für seine Theorie geltend gemachten Versuche und Beobachtungen zu gewährleisten: begnügen wir uns, hier unsre über die Methode des Zuckernachweises und die Anwesenheit oder Abwesenheit dieses Stoffs im Pfortaderblute gemachten weitern Untersuchungen in Kürze mitzutheilen.

Niemandem kann ein Zweifel darüber beikommen, dass, wenn es sich um eine physiologisch-chemische Frage handelt, man sich zunächst des *Werths der chemischen und der physiologischen Forschungsmethode* versichert haben muss. Gehen wir zunächst auf das *chemische Fundament* der in Rede stehenden Forschung etwas näher ein, so ist es bekannt, dass selbst das beste chemische Reagens bei unsichtsloser Anwendung nothwendiger Weise zu mancherlei Irrthümern verleiten muss. Dies gilt nun insbesondere von der bekannten Kupferprobe, die man zur Entdeckung des Zuckers nach Trommer fast allgemein empfohlen und angewendet hat. Von Trommer an, der schon die Vermeidung unreinen Aetzkalis empfahl, bis auf die neuesten Mittheilungen von Bödeker (Zeitschr. f. ration. Med. Neue Folge. Bd. VI. S. 201—205) hat man in Deutschland fortwährend auf die verschiedenen Cautelen aufmerksam gemacht, welche bei Anwendung der sogenannten Trommer'schen oder der von Fehling modificirten weinsäurehaltigen Kupferprobe zu beachten sind. Dass insbesondere zur Bereitung der weinsäurehaltigen alkalischen Kupferlösung (der Fehling'schen Flüssigkeit) ganz reine Weinsäure oder reinster Weinstein angewendet werden müsse, um nicht bei späterer Verwendung durch eine Ausscheidung von Kupferoxydul zu Irrthümern verleitet zu werden, haben der Verf. schon vor längerer Zeit und neuerdings wieder Städeler und Bödeker hauptsächlich wieder hervorgehoben. Mischt man nun diese Flüssigkeit, wenn sie auch aus den reinsten Ingredienzien dargestellt worden ist, mit einer thierischen Flüssigkeit oder einem Extracte derselben, was thut man dann anders, als dass man die ursprüngliche Lösung verunreinigt, d. h. man versetzt sie mit Substanzen, die chemisch in der Regel keineswegs sämmtlich so genau erkannt sind, dass

man mit Sicherheit zu behaupten vermöchte, keine derselben sei im Stande, im Verein mit der Weinsäure eine theilweise Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul zu bedingen. Daher ist es auch gekommen, dass Figuier mittelst der Fehling'schen Flüssigkeit im alkoholischen Extracte des Pfortaderblutes eine Reduction des Kupferoxyds zu erzielen vermochte, die nach dem Urtheile der betreffenden Commission der Pariser Akademie jedoch nicht die Gegenwart von Zucker erwies, da jene zu prüfende Flüssigkeit der weinigen Gährung unfähig war. Deshalb dürfte im Allgemeinen die ursprünglich von Trommer empfohlene Anwendung von Aetzkali und reinem Kupfervitriol zur Prüfung auf Zucker jener weinsäurehaltigen Flüssigkeit vorzuziehen sein: allein auch abgesehen von den Unbequemlichkeiten, die man eben durch Zufügung von Weinsäure vermeiden wollte, kann auch diese Methode leicht zu manchen Irrthümern verleiten.

In Bezug auf diese letztere hat namentlich Longet gegen Bernard hervorgehoben, dass albuminöse Substanzen, namentlich die sogenannten *Peptone*, zwar eine Lösung des Kupferoxyds bedingen, aber selbst bei Gegenwart von Zucker *die Reduction des Oxyds verhindern*. Diese Behauptung ist indessen nur theilweise richtig; bei Gegenwart von Peptonen wird nämlich Kupferoxydul allerdings nicht ausgeschieden, allein wenn Zucker neben den Peptonen vorhanden ist, so erfolgt in der That Reduction des Oxyds zu Oxydul, was schon aus der Umwandlung der violettblauen Farbe der Lösung in eine gelbe beim Kochen ersehen werden kann. Longet hat nun überdies noch behauptet, dass die Peptone auch im Stande seien, die weinige Gährung zu verhindern, und dass, da im Pfortaderblute viel Peptone enthalten seien, auch die Gährungsprobe in diesem Falle zur Entdeckung von Zucker untauglich sei. Diese Peptone verhindern aber die weinige Gährung in der That nur dann, wenn sie in so concentrirter Lösung sind, dass auch eine entsprechend concentrirte Zuckerlösung die Gährung hindern würde: allein abgesehen hiervon dürfte es wohl keinem wirklichen Chemiker in den Sinn gekommen sein, eine viel albuminöse

Materien enthaltende Flüssigkeit ohne weiteres mit Kupfervitriol und Kali zu behandeln oder mit Hefe in Gährung versetzen zu wollen. Von jeher haben wenigstens deutsche Chemiker zu solchen Zwecken das alkoholische Extract thierischer oder pflanzlicher Flüssigkeiten verwendet, in welches höchstens Spuren von Albuminaten oder Peptonen übergehen können.

Da es jedoch recht wohl denkbar ist, dass auch im alkoholischen Extracte thierischer Flüssigkeiten Stoffe enthalten sein können, welche, ohne der Gruppe der Zuckerarten anzugehören, eine Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul bedingen könnten, so habe ich schon seit dem Jahre 1840 (Lehrb. d. physiol. Chem. 1. Aufl.) den Zucker im alkoholischen Extracte dadurch von den begleitenden Materien zu trennen gesucht, dass ich ihn aus der alkolischen Lösung von Aetzkali fällte. Zwar fallen zuweilen mit dem Zuckerkali auf diese Weise noch Verbindungen von Kali mit mineralischen Säuren, namentlich Phosphorsäure und einer organischen Materie nieder, allein nie habe ich gesehen, dass diese die Reaction verhinderten oder sie bei Abwesenheit von Zuckerkali imitirten. Ist viel Zucker in Lösung, so scheidet sich auf Kalizusatz die Verbindung sogleich in Form eines voluminösen, beim Stehen zusammenklebenden Niederschlags aus; ist dagegen die Menge des Zuckers (sei es Krümel- oder Milchzucker) nur gering, so fängt die Flüssigkeit erst an zu opalisiren, trübt sich allmählich mehr und das Kalisaccharat senkt sich als firnissähnliche Masse zu Boden. Der Niederschlag ist an der Luft zerfliesslich und sehr leicht in Wasser löslich; mit Kupfervitriol und Kali geben selbst die geringsten Mengen die schärfste Reaction, wie sie nur ganz reiner Zucker zu geben pflegt; die Gährungsprobe, die natürlich in einigermaassen zweifelhaften Fällen stets in Anwendung zu bringen ist, lässt sich ebenfalls sehr leicht und sicher ausführen, indem man die wässrige Lösung des Kalisaccharats vor dem Zusatz von Hefe mit etwas Weinsäure neutralisirt oder schwach ansäuert.

Diese Methode des Zuckernachweises, die ich auch bei den im J. 1850 mitgetheilten Analysen des Pfortader-

und Lebervenenbluts von Pferden angewendet und beschrieben habe, führt selbst in den Fällen noch zur Entdecknug von Zucker, wo alle andern Methoden uns im Stich lassen, so z. B. bei Gegenwart kleiner Mengen Zucker im nicht diabetischen Harn. Im alkoholischen Extracte des letztern ist nämlich ein sogenannter Extractivstoff enthalten, welcher bei Anwesenheit nur kleiner Mengen Zucker die Kupferreduction ganz hindert, bei Gegenwart etwas grösserer Mengen aber einen schmutzigbräunlichgrünen Niederschlag bedingt, so dass mit Sicherheit auf Abwesenheit oder Gegenwart von Zucker nicht geschlossen werden kann. Merkwürdig war mir, dass bei entschieden ausgesprochenem *Diabetes mellitus* dieser Extractivstoff gänzlich fehlte. Zur Benutzung der Gährungsprobe ist aber das alkoholische Extract des nichtdiabetischen Harns ebenfalls untauglich, da dasselbe nach Zusatz von Hefe bei der übrigens nöthigen Verdünnung des Gährungsgemisches zu schnell fäulnissartige Erscheinungen hervorruft.

Obgleich nun, wie erwähnt, der Erfolg lehrte, dass auf diesem Wege noch die geringsten Mengen Zucker in einer thierischen Flüssigkeit (z. B. $^1/_{100000}$ Zucker, welcher zu normalem Menschenharn zugesetzt war) entdeckt werden konnte, so war doch der Gedanke nicht ganz abzuweisen, dass das Kalisaccharat sich an der Luft leicht zersetze und daher in Fällen, wo nur wenig Zucker vorhanden war, dessen Gegenwart gänzlich übersehen werden könnte. Ich habe daher Zuckerkali aus alkoholischer Lösung gefällt und unter der alkoholischen Flüssigkeit drei Monate lang (unter öfterm Wiederersatz des verdunsteten Spiritus) stehen lassen, fand aber von 0,102 Grm. angewendetem Stärkezucker nach Verlauf jener Zeit 0,091 Grm. wieder; es lässt sich also wohl nicht annehmen, dass man bei dieser Bestimmungsweise des Zuckers einen Theil desselben durch die Behandlung selbst zerstöre. Wir glauben daher, dass die chemische Basis für die Untersuchung des uns vorliegenden Gegenstandes hinreichend fest war, um zu schlussfertigen Resultaten zu führen.

Was nun aber die *physiologische Basis* dieser Untersuchungen betrifft, so versteht es sich von selbst, dass man

zur chemischen Untersuchung des Pfortaderbluts sich ein solches *Material* verschaffen muss, *wie es wirklich während des Lebens des Thiers in dem fraglichen Venensysteme enthalten ist*, d. h. also es kommt darauf an, dass vor dem Aufsammeln des Bluts aus den betreffenden Venenstämmen dem letztern nicht durch Störungen des Kreislaufs fremdartiges Blut beigemischt worden ist. Was nun aber hier speciell das Aufsammeln reinen Pfortaderblutes betrifft, so ist allerdings hier doppelte Sorgfalt nothwendig, um eine Beimengung von Blut aus dem Venensysteme der Leber zu verhüten. Eine Stauung des Blutes in der Leber muss vor dem Tode des Thiers fast nothwendigerweise stattfinden, und schon dadurch allein könnte wohl eine Vermischung des Pfortaderbluts mit bereits zuckerhaltigem Blute zu Stande kommen; denn da die *arteriae nutrientes* der Leber ihr Blut vermittelst der *Vv. adventitiae* nicht zu den *venis hepaticis*, sondern erst in die Capillaren der *Vena Portarum* senden, so könnte bei einigem Regurgitiren des Bluts wohl aus jenen Capillaren zuckerhaltiges Blut in den Stamm der Pfortader zurücktreten; denn man kann doch wohl nicht anders, als annehmen, dass Blut, welches einmal in die Lebercapillaren übergegangen ist, auch bereits zuckerhaltig geworden ist. Ein solches Regurgitiren des Bluts wird und muss aber noch in viel höherem Grade stattfinden, wenn man unmittelbar nach Tödtung des Thiers die Bauchhöhle in grosser Ausdehnung oder gar die Brusthöhle mit öffnet; denn dann wird der Luftdruck von den aufsteigenden Hohlvenen aus auf das Blut in den Lebervenen und durch das Lebercapillarnetz rückwärtsstauend wirken. Diesen letztern Umstand berücksichtigend, hat Bernard schon vor längerer Zeit empfohlen, unmittelbar nach Tödtung des Thiers einen Einschnitt unter den rechten falschen Rippen zu machen und zunächst die Pfortader an ihrer Einmündungsstelle in die Leber zu unterbinden, dann erst die Bauchhöhle völlig zu öffnen und aus der Pfortader, soweit solche ausserhalb der Leber liegt, das Blut zu sammeln. In allen den bis hieher erwähnten Fällen, wo ich das Pfortaderblut zur Untersuchung verwendete, habe ich die Bauchhöhle nach Tödtung des

Thiers unmittelbar geöffnet und die Pfortader an genannter Stelle unterbunden, ohne vorher nach Bernard mittelst eines kleinen Einschnitts an der rechten Seite des Thiers nach der Pfortader zu suchen, da nicht recht einzusehen ist, wie dieser die Operation nur verzögernde seitliche Einschnitt, der immerhin gross genug sein muss, um mit 2 und 3 Fingern einzugehen, nicht denselben Nachtheil haben soll, wie eine etwas erheblichere Oeffnung der Unterleibshöhle.

Figuier, der im Verlaufe mehrerer Abhandlungen fortwährend behauptete, im Pfortaderblute mit Fleisch gefütterter Hunde Zucker gefunden zu haben, hat bei seinem Verfahren, Pfortaderblut zu sammeln, allerdings wohl die Gefahr vermieden, von der Leber aus das Pfortaderblut mit zuckerhaltigem Blute zu verunreinigen: allein seine Methode, Pfortaderblut zu sammeln, ist weit davon entfernt, ein reines Untersuchungsobject, d. h. ein solches Blut zu liefern, wie es wirklich während des Lebens eines Thiers normaler Weise in jenem Gefässsysteme strömt. Figuier hat nämlich bei lebenden Hunden an der Pfortader Blutentziehungen bis zu 700 Grm. angestellt, empfiehlt indessen später, das Unzulässige so ernormer Aderlässe fühlend, Hunden nicht mehr als 300 bis 400 Grm. zu entziehen. Es ist indessen leicht zu beweisen, dass auch diese Mengen selbst für einen sehr grossen Hund noch viel zu gross sind, um für reines Pfortaderblut gelten zu können. Es bedarf in der That keiner tiefern Einsicht in *die Diffusionsverhältnisse der Säfte im lebenden Körper* und *in die Spannungsbedingungen, unter welchen das Blut fortwährend in den Venen und selbst in dem klappenlosen System der Pfortader steht*, um zu erkennen, dass ein aus der Pfortader selbst eines grossen Hundes gemachter Aderlass von 400 Grm. kein solches Blut liefern kann, wie es im Leben des Thiers bei unverletzter Pfortader strömt. Ist der Druck, unter welchem das Blut in irgend einer Vene steht, durch Oeffnung derselben verringert oder aufgehoben, so lässt sich schon *a priori* erwarten, dass aus allen den Theilen, die noch unter dem frühern höhern Druck stehen, d. h. nicht nur aus den Ursprungsgefässen einer solchen Vene

das Blut schneller und in weit reichlicherer Menge zuströmt, sondern dass auch die parenchymatösen Säfte, die ja auch unter einem gewissen Drucke stehen, früher diffundiren und dem Orte geringerer Resistenz zuströmen müssen. Die Richtigkeit dieser Anschauung haben ja auch die bekannten Versuche von Becquerel und Rodier, Zimmermann, Nasse und Andern gelehrt, welche die einzelnen Partieen eines und desselben Aderlasses von verschiedener Zusammensetzung fanden, selbst wenn die Gesammtmenge entzogenen Blutes nicht eben gross war.

Zieht man ferner die *absolute Menge von Blut*, welche den neuern Untersuchungen nach im Körper eines erwachsenen Menschen oder Thiers enthalten ist, in näheren Betracht und vergleicht sie mit dem Verhältniss einer so bedeutenden Entleerung, wie sie von Figuier empfohlen wird, so gelangt man nothwendiger Weise zu dem Schlusse, dass das von demselben gesammelte und analysirte Blut kein reines Pfortaderblut war.

Legen wir nämlich die neuesten Untersuchungen über die absoluten Blutmengen des thierischen Körpers unsrer Betrachtung zu Grunde, nämlich die von Welker an Thieren (Prager Medic. Vierteljahrsschr. 1854. S. 188) und von Bischoff an einem Menschen (Zeitschr. f. wissensch. Zool. Bd. VII, S. 331—338) ermittelten Verhältnisse, wonach die absolute Menge eines gesunden Thiers, Menschen, Hundes nicht mehr als $^1/_{13}$ des Körpergewichts beträgt, so würde z. B. die gesammte Blutmenge eines 24 Kilogrm. schweren Hundes (und ein solcher ist schon ein sehr starker Hund) höchstens 2 Kilogrm. betragen. Entziehen wir nun diesem Hunde 400 bis 700 Grm. Blut aus der Pfortader, so würden wir uns wohl zu dem Glauben nicht für berechtigt halten dürfen, dass das aus dieser Vene ausgeflossene Blut reines Pfortaderblut sei, man müsste denn die Annahme nicht absurd finden, dass der vierte Theil des Gesammtbluts des Körpers im Pfortadersysteme angesammelt sei.

Aus den angeführten Gründen habe ich nicht gewagt, an dem lebenden Thiere unmittelbar eine grössere Blutentziehung auszuführen; das *Verfahren*, mir *möglichst tadel-*

loses Pfortaderblut zu verschaffen, war daher folgendes: der Hund wurde durch einen Schlag auf den Kopf getödtet, hierauf nach Bernard's Weise die Pfortader an ihrer Einmündung in die Leber unterbunden, dann öffnete ich schnell die Bauchhöhle vollständig, legte etwa 10 bis 15 Mm. von der ersten Ligatur eine Schlinge an, drängte mit zwei Fingern das Blut nach den Mesenterial- und Milzvenen zurück, machte mittelst einer Cooper'schen Scheere in der Nähe der Ligatur in den blutleeren Theil der Pfortader einen Einschnitt, durch welchen in die Pfortader eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre (die rechten Winkel derselben lagen nicht in einer Ebene, sondern in zwei sich rechtwinklig schneidenden Ebenen) eingebracht wurde, zog die Schlinge um die Glasröhre zu und liess nun das Blut in die letztere und aus dieser in ein Gefäss einströmen. Tödtet man den Hund auf die angegebene Weise, so pflegt das Herz noch immer einige Zeit fortzupulsiren; nach Oeffnung der Unterleibshöhle tritt lebhaftere peristaltische Bewegung ein; beides sind Bedingungen, wodurch noch nach dem Tode des Thiers das Ueberfliessen des Bluts in die Pfortader und von dort in das Sammelgefäss begünstigt wird; lässt die peristaltische Bewegung nach, so kann man noch durch Pressen der Därme den Blutstrom etwas befördern. Bei einiger Uebung gelingt es so schnell zu operiren, dass vor dem Zähwerden und Gerinnen des Bluts eine ziemlich grosse Menge desselben gesammelt werden kann. So sammelte ich z. B. von einem grossen Fleischerhunde, der durch einen einzigen Schlag getödtet worden war, noch 213 Grm. Blut aus der Pfortader; allein selbst hier überzeugte ich mich, dass diese Menge Blut schon zu gross war, um für reines Pfortaderblut gelten zu können, wie die chemische Analyse auswies.

Nachdem nun Figuier die Gegenwart von Zucker im Blute jenes Venensystems auch nach Fleischgenuss mit solcher Bestimmtheit behauptete, konnte ich nicht unterlassen, meine früheren Versuche wieder aufzunehmen und wo möglich der Quelle des Irrthums von Bernard's und meiner Seite oder von Figuier's Seite auf den Grund

zu kommen. Ich habe daher in den letzten 4 Monaten, beiläufig bemerkt, 32 Hunde grösserer Art zu den nach oben angeführten physiologischen und chemischen Methoden ausgeführten Versuchen verwendet. Nachdem die Thiere 24 Stunden lang ohne Nahrung gelassen worden waren, wurden sie mit rohem Pferdefleisch gefüttert und 3, 4, 5 oder 6 Stunden darauf getödtet. In sechszehn Versuchen wurde *im Pfortaderblut* auch *nicht ein einziges Mal Zucker gefunden.*

Um mich zu überzeugen, ob vielleicht die grössere Menge aus der Pfortader eines *lebenden* Thiers gesammelten Blutes zu einem andern Resultate führe, entzog ich einem 13 Kilogrm. schweren Hunde, ohne ihn vorher zu tödten, 351 Grm. Blut aus der Pfortader und fand in diesem Blute allerdings Zucker, indem der durch Aetzkali aus spirituöser Lösung erhaltene Niederschlag sowohl mit der Kupferprobe Kupferoxydul, als mit Weinsäure und Hefe Alkohol und Kohlensäure lieferte. Einem zweiten Hunde von 11,5 Kilogrm. Körpergewicht entzog ich 211 Grm. Pfortaderblut und fand darin ebenfalls Zucker; endlich wurden einem 14,5 Kilogrm. schweren Hunde 263 Grm. Blut aus der Pfortader entleert und letzteres enthielt ebenfalls Zucker. Selbst die 213 Grm. Pfortaderblut des oben erwähnten, vorher getödteten grossen Fleischerhundes zeigten einen deutlichen Zuckergehalt.

Nach der oben angestellten Betrachtung glaube ich aus vorstehenden Beobachtungen schliessen zu müssen, dass *nur der Zufluss fremdartigen Bluts und anderer Säfte zur Pfortader in den Versuchen Figuier's den gefundenen Zuckergehalt bedingt habe.* Doch lag der Gedanke nahe, dass vielleicht die von mir angewendete, verhältnissmässig geringe Menge Pfortaderblut, 35 bis 81 Grm., nicht gross genug sei, um nach der von mir benutzten analytischen Methode den Zuckergehalt noch zu erkennen. Ich sammelte daher in der oben angegebenen Weise das Pfortaderblut von drei unmittelbar vorher getödteten Hunden und gewann davon 217,3 Grm. In diesem war aber nicht eine Spur Zucker nachzuweisen. Ein anderer Versuch, in welchem ebenfalls von 3 Hunden 192,7 Grm. Pfortaderblut gesammelt

wurden, führte zu demselben negativen Resultate. Es schien mir hieraus deutlich genug hervorzugehen, dass nicht die geringern Mengen von mir analysirten Pfortaderbluts der Grund gewesen waren, weshalb ich keinen Zucker darin vorgefunden hatte, sondern in der That die völlige Abwesenheit dieses Stoffs. Man dürfte wohl hiernach berechtigt sein, anzunehmen, dass die Glycose, welche Figuier bei seinen Versuchen und ich bei den letzterwähnten im Pfortaderblute gefunden haben, nicht dem Blute dieser Vene eigenthümlich sei, sondern nur von beigemengten, fremdartigen Flüssigkeiten herrühre.

Chemische Constitution verschiedener Partieen aus der Pfortader gesammelten Blutes.

Um die oben ausgesprochenen Gründe für die Ansicht, dass übergrosse Mengen aus der Ader eines lebenden Thiers entlehnten Bluts nicht das Blut in der Beschaffenheit repräsentiren, wie es während des Lebens des unverletzten Thiers in dem betreffenden Blutgefässe strömt, habe ich es nicht für überflüssig erachtet, noch durch eine besondere Versuchsreihe die Richtigkeit dieser Ansicht zu erhärten. Ich habe daher einem 2-jährigen, 22,3 Kilogrammen schweren, männlichen Hunde 418,8 Grm. *Blut in 3 Partieen aus der Pfortader* entzogen. Die erste Partie (I) = 136,24 Grm. spaltete ich in 35,4 Grm. Serum und 100,8 Grm. Blutkuchen; die zweite (II) = 117,36 Grm. in 27,8 Grm. Serum und 89,56 Grm. Blutkuchen, und die letzte (III) = 165,2 Grm. in 51,7 Grm. Serum und 113,5 Grm. Blutkuchen. Die erste Partie enthielt 0,6003 Grm. Faserstoff, die zweite = 0,3088 Grm. und die dritte = 0,0355 Grm.

I. 11,817 Grm. *Serum* hinterliessen 1,2113 Grm. festen Rückstand, worin 0,1124 Grm. Asche gefunden wurden.

13,022 Grm. Serum lieferten 1,0664 Grm. Albumin.

1,0214 Grm. trockner Serumrückstand wurden mit Alkohol ausgekocht und dann der Rückstand des alkoholischen Extracts sowohl als das in Alkohol ungelöste mit Aether extrahirt; die in Aether löslichen Substanzen betrugen nach dem Trocknen = 0,0150 Grm., die nur in

Alkohol (aber nicht in Aether) löslichen = 0,0625 und die nur in Wasser löslichen = 0,742 Grm.

9,1277 Grm. *Cruorflüssigkeit* hinterliessen 2,2542 Grm. festen Rückstand, worin 0,0879 Grm. Asche.

11,3683 Grm. Cruor gaben beim Kochen (nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure) = 2,3938 Grm. Coagulum.

4,4734 Grm. trockner Cruorrückstand, ähnlich dem Serumrückstand behandelt, lieferten 0,0460 Grm. Aetherextract, 0,1205 Grm. Alkoholextract und 0,0892 Grm. Wasserextract; die Asche des unlöslichen Theils des trocknen Cruors betrug = 0,1064 Grm.

II. 12,9589 Grm. *Serum* hinterliessen 1,2323 Grm. festen Rückstand, worin 0,1237 Grm. Asche.

14,0171 Grm. Serum lieferten nach Neutralisation mit Essigsäure u. s. w. 1,1128 Grm. Albumin.

0,9269 Grm. trockner Serumrückstand lieferten 0,0148 Grm. Aetherextract, 0,0616 Grm. Alkoholextract und 0,0656 Grm. Wasserextract.

6,0641 Grm. *flüssigen Cruors* hinterliessen 1,5921 Grm. festen Rückstand, worin 0,0524 Grm. Mineralstoffe.

7,7645 Grm. Cruor lieferten 1,8817 Grm. coagulabler Substanz.

2,5816 Grm. trockner Cruorrückstand gaben an Aether 0,0385 Grm., an Alkohol 0,0270 Grm. und an Wasser 0,0540 Grm. ab; die Asche des in diesen Menstruis ungelöst Gebliebenen betrug = 0,0352 Grm.

III. 10,0875 Grm. *Serum* hinterliessen 0,9603 Grm. festen Rückstand, worin 0.0995 Grm. Mineralsalze.

10,451 Grm. Serum enthielten 0,8176 Grm. Albumin.

2,2904 Grm. trockner Serumrückstand lieferten an Aetherextract 0,0529 Grm., an Alkoholextract = 0,2543 Grm. und an Wasserextract = 0,1637 Grm.

6,1541 Grm. *Cruorflüssigkeit* hinterliessen 1,8489 Grm. festen Rückstand, worin 0,0712 Grm. Asche gefunden wurden.

12,7320 Grm. Cruor enthielten 2,8212 Grm. coagulabler Substanz.

2,1900 Grm. trocknen Cruors gaben an Aether = 0,0717 m., an Alkohol = 0,0516 Grm. und an Wasser = 0,0516 m. löslicher Stoffe ab; in dem Nichtgelösten wurden 226 Grm. Mineralstoffe gefunden.

Folgende Tabelle der auf 100 Theile berechneten emischen Resultate dieser Analysen mag eine Uebersicht er die Differenzen geben, die sich in der Constitution r einzelnen Partieen dieses aus einer und derselben ortader entzogenen Blutes ergeben haben:

Pfortaderblut.	I.	II.	III.
Serum	26,0	23,7	31,3
Blutkuchen	74,0	76,3	68,7
Serum			
Wasser	89,750	90,491	90,481
Fester Rückstand	10,250	9,509	9,519
Albumin	8,189	7,939	7,823
Salze	0,951	0,954	0,986
Extractivstoffe	1,110	0,616	0,710
Trockne Serumstoffe			
Fett	1,468	1,597	2,310
Alkoholextract	6,115	6,647	11,102
Wasserextract	7,264	7,079	7,147
Unlösliches	85,153	84,677	79,441
Salze (in 100 Th. trocknen Serums)	9,279	10,003	10,361
Cruor			
Wasser	75,523	73,746	77,326
Fester Rückstand	24,477	26,254	22,674
Coagulables	21,027	24,234	—
Salze	0,963	0,864	0,873
Extractivstoffe	2,487	1,156	—
Trockne Cruorstoffe			
Fett	1,209	1,491	3,274
Alkoholextract	2,693	1,046	2,356
Wasserextract	1,994	2,091	2,356
Unlösliches ohne Mineralstoffe	92,729	94,009	91,082
Mineralstoffe des Unlöslichen	1,375	1,363	1,032
Mineralstoffe trocknen Cruors	3,899	3,291	3,851
Faserstoff	0,441	0,268	0,021
Serum { Wasser	23,335	21,447	28,321
Serum { Feste Stoffe	2,665	2,253	2,979

Pfortaderblut.	I.	II.	III.
Cruor { Wasser	55,446	56,000	53,102
Cruor { Feste Stoffe	18,113	20,032	15,577
Gesammtblut			
Wasser	78,781	77,447	81,423
Feste Stoffe	21,219	22,553	18,577
Trockne Blutkörperchen nach Prevost und Dumas	11,781	14,199	9,991
Nach C. Schmidt			
Feuchte Blutzellen	47,124	56,796	39,964
Intercellularflüssigkeit	52,876	43,204	60,036

Obgleich manche Ergebnisse der Analysen dieser 3 Partieen aus der Pfortader gewonnenen Bluts z. B. rücksichtlich des flüssigen *Serums* so nahe mit einander übereinzustimmen scheinen, dass man geneigt sein möchte, jene Differenzen den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern beizuzählen: so zeigt doch ein weiterer Vergleich, namentlich der Cruoranalysen, dass die Differenzen die möglichen Grenzen der Beobachtungsfehler bei weitem übersteigen. Ist es auch hier nicht der Ort, näher auf eine solche Betrachtung der Unterschiede einzugehen, welche verschiedene Partieen aus einer und derselben Vene entlehnten Blutes in ihrer quantitativen Zusammensetzung zu zeigen pflegen: so darf doch hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass das an *Blutkörperchen* gewöhnlich nicht sehr reiche Pfortaderblut zunächst eine erhebliche Zunahme an Blutzellen erhalten hat, später aber eine so erhebliche Verminderung, dass diese weit unter das normale Mittel gefallen ist. Das Serum ist indessen gleich vom Anfange herein diluirter geworden und behält seine geringere Concentration noch in der dritten Partie fast gleichförmig bei.

Vergleichen wir ferner die einzelnen Bestandtheile der trocknen Rückstände des Serums, so tritt die allmähliche Abnahme des *Albumins* und eine entsprechende Zunahme der *Salze* vor Augen. Während aber in der zweiten Partie die einzelnen Extractsubstanzen denen der ersten

Partie ziemlich gleich bleiben, treten in der dritten Partie rücksichtlich des *Fetts* und der *in Alkohol löslichen Stoffe* ganz enorme Unterschiede hervor. Der trockne Rückstand des Serums der dritten Partie enthält nahezu das Doppelte an Fett und Alkoholextract von dem, was die Rückstände des Serums der ersten und zweiten Partie enthalten.

In den Analysen des Cruors tritt überall die Thatsache hervor, dass in der zweiten Partie jenes Pfortaderbluts weit mehr *coagulable Materie* oder Zellensubstanz enthalten ist, als in der zuerst und zuletzt gesammelten Partie; in letzterer macht sich namentlich auch der Reichthum an Wasser und an *Fett* bemerklich. Kaum zu erwähnen ist nöthig, dass der *Faserstoff* mit der Menge entleerten Blutes allmählich abnimmt. Schlüsslich sei noch bemerkt, dass im alkoholischen Extracte der dritten Partie eine quantitativ nicht bestimmbare Spur *Zucker* nachgewiesen wurde, von welchem in dem der ersten und zweiten Partie nichts zu finden war.

Ist im Pfortaderblute, dem Magen- oder Darminhalte nach Fleischkost ein Stoff enthalten, aus welchem nach bekannten Methoden leicht Zucker erzeugt werden kann?

Durfte nun allen diesen Versuchen nach die *Abwesenheit von Zucker* im eigentlichen und reinen Pfortaderblut, wie es beim ungestörten Leben eines Thiers in dieser Vene strömt, als erwiesen anzusehen sein: so lag der von mir schon früher ausgesprochene Gedanke nahe, dass das fragliche Blut vielleicht einen oder den andern Stoff führe, welcher leicht in Zucker umgewandelt oder aus welchem durch Spaltung Zucker erzeugt werden könnte. Zunächst versuchte ich daher frischbereitete Diastase und Synaptase, indem ich theils das alkoholische Extract, theils das mit wässrigem Spiritus erhaltene, theils das Wasserextract des Pfortaderblutes mit einem jener Stoffe versetzte und 24 bis 36 Stunden lang bei 20 bis 30° C. digerirte; allein in je drei Versuchen waren alle Bemühungen, Zucker in den Gemischen zu finden, vergeblich. Später digerirte ich die oben erwähnten Extracte längere oder kürzere Zeit mit durch einige Tropfen Schwe-

felsäure angesäuertem Wasser, vermochte aber niemals eine Spur Zucker zu entdecken.

Hätte sich im Pfortaderblute unter irgend einer Form Zucker entdecken lassen, so lag die Frage zunächst, ob dieser Zucker sich nicht bereits während der Verdauung des Fleisches im Magen oder Darmcanale gebildet habe. Deshalb wurden während dieser letzten Versuchsreihe immer die Contenta des Magens und Dünndarms der zu den andern Versuchen verwendeten Hunde gesammelt und einzeln verschiedenen Behandlungsweisen unterworfen, um entweder direct Zucker oder einen Stoff zu finden, aus welchem sich solcher leicht erzeugt: allein auch in dieser Beziehung sind alle meine Versuche vergeblich gewesen. Gewöhnlich verfuhr ich auf folgende Weise: der Inhalt des Magens und des Dünndarms wurden jeder besonders kurz nach der Tödtung des Thiers unmittelbar in Weingeist eingetragen und damit einige Stunden stehen gelassen, dann die Flüssigkeit abgeseiht und zur Trockenheit verdunstet; der Rückstand ward mit Alkohol ausgezogen, gab aber nach der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge u. s. w. nicht die geringste Reaction auf Zucker. In spätern Versuchen ward das alkoholische Extract jener Contenta mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure längere oder kürzere Zeit theils bei $+40^{0}$ digerirt, theils gekocht, aber niemals die geringste Spur Zucker gefunden. Ferner wurde die peptonähnliche Masse, welche zwar in wässrigem Weingeist gelöst war, in Alkohol sich aber nicht gelöst hatte, in Wasser gelöst und ebenso mit Säuren behandelt; aber auch hier fand sich nach Sättigung der Säure, Abdampfen, Extraction mit Alkohol u. s. w. kein Atom Zucker. Endlich wurden auch die wirklichen Peptone des Magen- und Darminhalts in gleicher Weise behandelt: allein das obige Verfahren der Zuckerprüfung mit gleich vergeblichem Erfolge angewendet.

Figuier hat aus seinen Versuchen den Schluss gezogen, dass im Pfortaderblute allerdings Zucker enthalten sei, dieser aber durch die Gegenwart eines unbekannten Stoffs an der Gährung verhindert werde. Wäre ein solcher

[redacted]*hrungswidriger Stoff* neben dem Zucker im Pfortaderblute [redacted]thalten, so müsste er in unsern Versuchen gleichzeitig [redacted] Fällbarkeit des Zuckers aus alkoholischer Lösung durch [redacted]koholische Kalilösung verhindert haben, was gewiss mehr [redacted]s unwahrscheinlich ist. Figuier's Versuch, wornach [redacted]urch Kochen des spirituösen Extracts des Pfortaderbluts [redacted]it durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuertem [redacted]asser sich ein Stoff herstellen lassen soll, der durch [redacted]eine Gährungsfähigkeit sich als Zucker zu erkennen gebe, [redacted]at mir durchaus nicht gelingen wollen. Dagegen schien [redacted]ir die Nichtexistenz eines solchen gährungswidrigen Stoffs [redacted]m Pfortaderblute, wie ihn Figuier daselbst annimmt, aus [redacted]den öfter wiederholten Versuchen hervorzugehen, in denen [redacted]ch zu alkoholischem Extracte von Pfortaderblute sehr [redacted]leine Mengen Krümelzucker und etwas Hefe zusetzte, [redacted]stets aber die Gährung in normalster Weise eintreten sah.

Wir sind also durch alle diese Versuchsreihen, in denen sämmtlich die Abwesenheit gewöhnlichen Zuckers im Pfortaderblute nach Fleischgenuss constatirt wurde, wieder zu der früher ausgesprochenen Ansicht geführt worden, dass aus gewissen, aber nicht näher ermittelten Extractivstoffen und vielleicht dem Fibrin des Pfortaderblutes der in dem Leberparenchym gefundene und mit dem Lebervenenblute abströmende Zucker erzeugt werde.

LXXIII.
Ueber den Amylalkohol.

Von

L. Pasteur.

(Compt. rend. t. XLI, (No. 8.) 1855 pag. 296.)

Gegen Ende des Jahres 1849 erfuhr ich von G. Biot dass der Amylalkohol die Polarisationsebene drehe. Ich wendete meine Aufmerksamkeit, nachdem ich mich schon

seit 2 Jahren mit dem Amylalkohol beschäftigt hatte, besonders auf seine zahlreichen Derivate. Alsbald stiess ich aber auf bedeutende Schwierigkeiten, wie sie sich immer den Untersuchungen ätherischer Oele entgegengestellt haben. Ohngeachtet ich die Arbeiten meiner Vorgänger benutzen konnte und ich grosse Quantitäten rohen Amylalkohol zu meiner Disposition hatte, war es mir unmöglich einen völlig reinen Alkohol zu erhalten. Das erhaltene Produkt schwankte stets im Siedepunkt und Rotationsvermögen.

Meine Versuche haben das einfache Resultat ergeben, dass der im Handel vorkommende Amylalkohol je nach seinem Ursprung aus einer veränderlichen Mischung eines in Bezug auf das polarisirte Licht activen Amylalkohols und eines mit diesem isomeren inactiven Amylalkohol besteht. Die chemischen Eigenschaften beider Alkohole sind gleich, eben so die daraus erhaltenen Produkte, so dass es fast unmöglich ist, dieselben zu unterscheiden, wenn man nicht genau ihre charakteristischen Verschiedenheiten ins Auge fasst. Der active Alkohol giebt nur active, der inactive nur inactive Produkte. Geruch, Löslichkeit, krystallinische Form, Siedepunkt und specifisches Gewicht sind gleich. Genau betrachtet unterscheiden sie sich aber doch. Das Mengenverhältniss beider Alkohole ist je nach dem Ursprung des rohen Amylalkohols ein sehr verschiedenes. So enthält das bei der Gährung des Runkelrübensaftes entstehende Oel ungefähr $^1/_3$ activen und $^2/_3$ inactiven Alkohol, während das bei der Gährung der Melasse entstehende ungefähr gleiche Theile von beiden Alkoholen enthält. Es ist unmöglich, beide Alkohole durch fractionirte Destillation zu trennen, gleichviel ob man ein Gemenge der beiden Alkohole oder ihre Derivate destillirt, selbst wenn man dabei zur Controlirung der Resultate die Rotationserscheinung mit zu Hülfe nähme. Ich stelle den inactiven Amylalkohol und den damit isomeren activen so dar, dass ich die krystallisirten und reinen Verbindungen des activen und inactiven amylschwefelsauren Baryts mir verschaffe. Die ganze Schwierigkeit besteht darin, einen vollständig inactiven amylschwefelsauren Baryt und einen activen ohne

Beimischung von inactivem zu erhalten. Um dies zu erzielen ist es nöthig eine grosse Quantität amylschwefelsauren Baryt darzustellen, aus einem rohen Amylalkohol, der durch einfache Destillation von Wasser und gewöhnlichem Alkohol befreit worden ist. Das so erhaltene rohe Oel wird wie gewöhnlich mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure gemischt, die Mischung mit kohlensaurem Baryt behandelt, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle sind sich alle gleich, sie besitzen denselben Glanz, dieselbe Gestalt, dieselben Winkel, und man kann sie, als ob sie aus einem einzigen Körper beständen, ganz oder theilweise, so oft man will, umkrystallisiren, ohne dass das Krystallisirende ein anderes Ansehen zeigte. Beachtet man aber die grössere oder geringere Löslichkeit so findet man in 2 aufeinanderfolgenden Krystallisationen aus derselben Flüssigkeit geringe Unterschiede, die aber von Wichtigkeit sind.

Vergleicht man endlich die optischen Eigenschaften verschiedener Krystallisationsprodukte mit ihren resp. Löslichkeiten, so findet man den evidenten Beweis, dass der gewöhnliche amylschwefelsaure Baryt zusammengesetzt ist aus 2 gänzlich verschiedenen Produkten, einem in Bezug auf das polarisirte Licht activen und einem inactiven, welch letzteres genau dieselbe Krystallform hat mit denselben Winkeln, dem gleichen Glanz, der gleichen doppelten Strahlenbrechung u. s. w. Beide sind im Aeussern und in ihren physikalischen Eigenschaften nicht von einander zu unterscheiden, aber ihre Löslichkeit im Wasser ist so verschieden, dass das eine $2^1/_2$ mal löslicher als das andere ist. Durch einfache Behandlung jedes einzelnen dieser Salze erhält man den entsprechenden Amylalkohol. Das löslichere Barytsalz giebt einen Amylalkohol, der die Polarisationsebene in einer 50 Centimeter langen Röhre ungefähr 20^0 nach links ablenkt, während das schwerer lösliche Barytsalz einen Alkohol giebt, der unter denselben Umständen keine merkliche Ablenkung zeigt.

Die Aehnlichkeit beider Alkohole ist so vollkommen, dass jede Veränderung, welche der eine erleidet unter den gleichen Umständen auch der andere erfährt und die

Aehnlichkeit der Produkte ist überaus gross. Der inactive Alkohol giebt immer inactive Produkte, der active stets active Produkte, vorausgesetzt, dass das Radical $C_{10}H_{11}$, in welchem die Dissymetrie und Activität begründet ist, sich nicht verändert. Eine der auffallendsten Verschiedenheiten beider Alkohole ist ihre verschiedene Dichtigkeit. Der active Alkohol ist schwerer als der andere und die Differenz beträgt fast $^1/_{100}$. Daher gleiche Volumina beider Alkohole nicht in gleicher Anzahl die activen und inactiven Moleküle in sich enthalten, erstere sind in grösserer Anzahl vorhanden. Der active Alkohol kocht bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 127 und 128°, der inactive bei 129°. Die verschiedenen Mischungen beider Alkohole sieden zwischen diesen Temperaturen und nicht wie irrthümlich angenommen wird bei 132°.

Um die angegebenen Thatsachen zu prüfen genügt es amylschwefelsauren Baryt darzustellen und die zuerst erhaltenen Krystalle 15—20mal umzukrystallisiren. Die letzten Krystallisationen sind activ. Durch immer wiederholte Krystallisationen aus denselben Mutterlaugen muss man endlich in den letzteren das active Salz ansammeln, bis es rein ist. Die Schwierigkeit ihrer Trennung erklärt sich daraus, dass sie vollkommensten Isomorphismus besitzen. Sie vereinigen sich in allen Verhältnissen und nur die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit macht ihre Tennung möglich.

LXXIV.

Neue Darstellungsweise des Siliciums.

Wöhler schreibt in einem Briefe an Dumas (*Compt. rend. t. XLII*, 1856. *No.* 2. *pag.* 48) Folgendes:

Bei Darstellung des Aluminiums aus Kryolith ($3NaF + AlF_3$) nach der von H. Rose beschriebenen Methode*)

*) Dies. Journ. LXVI, p. 171.

erhielt ich bei Anwendung hessischer Schmelztiegel statt eiserner Gefässe, öfters Kugeln von Aluminium, welche von hexagonalen Krystallen einer schwarzen, metallischen Substanz überzogen und durchzogen waren.

Beim Behandeln dieses Aluminiums mit Chlorwasserstoffsäure blieb diese Substanz in Form von metallischen Flittern zurück, welche dem Graphit sehr ähnlich, aber von bleigrauer Farbe waren. Sie waren Silicium in der von Deville zuerst erhaltenen Form.

Es ist wahrscheinlich, dass sich zuerst das Doppelfluorür von Silicium und Natrium durch Contact des alkalischen Fluorürs mit der Kieselsäure des Tiegels gebildet hat, und dass das Silicium dieser Verbindung durch das Aluminium reducirt worden ist. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt, so dass ich gegenwärtig im Stande bin, ein Verfahren angeben zu können, nach welchem man nach Belieben Silicium im krystallisirtem Zustande erhalten kann.

Man braucht nämlich nur Aluminium mit einem Ueberschusse von Fluorsiliciumkalium ($3KF + 2SiF_3$) in einem gewöhnlichem Tiegel nahe bis zum Schmelzpunkt des Silbers zu erhitzen. Nach dem Erkalten findet man beim Zerbrechen des Tiegels, in der Mitte des geschmolzenen Salzes einen sehr spröden König von sehr krystallinischer Textur und dunkler Eisenfarbe. Es scheint dies die schon von Deville beobachtete Verbindung von Silicium mit Aluminium zu sein, welche in diesen Fällen eine sehr grosse Menge von Silicium in graphitähnlichem Zustande enthält. Es enthält, je nach der Dauer der Schmelzung 75—80 p. C. Silicium, welches man daraus durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure erhalten kann.

LXXV.

Ueber Silicium und krystallisirten Kohlenstoff. Darstellung und Eigenschaften des Fluoraluminiums.

Von

H. St. Claire Deville.

(Compt. rend. 1856. t. XLII, (No. 2.) p. 49.)

Schon früher habe ich krystallisirtes Silicium beschrieben. Ich erhielt solches in sechseitigen Pyramiden mit gekrümmten Flächen, welche mit der des Diamants viele Aehnlichkeit zeigten. Die chemischen Analogien, durch welche sich Bor und Silicium neben die Kohle stellen, brachten mich auf den Gedanken, dass das Silicium eben so seinen Diamant haben könne, wie es seinen Graphit hat. Die Messung der Krystalle mit gekrümmten Flächen war damals unmöglich.

Nun aber habe ich vollkommene Krystalle von Silicium erhalten, welche durch Messungen genau bestimmt werden konnten. Diese als 6—7 Millimeter lange Nadeln erhaltenen Krystalle sind bald hexagonale Prismen, mit sehr spitzen Pyramiden zugespitzt, die wegen Krümmung der Flächen nicht messbar sind, bald sind es in der Richtung ihrer Axen aneinandergereihte Rhomboëder, deren Kantenwinkel ungefähr 60° 30′ beträgt, mit der Unsicherheit von 25 und 50′. Diese Zahlen hat S. de Senarmont bei Messung so dünner Krystalle erhalten, dass ich dieselben nicht durch das Goniometer bestimmen konnte. Später erhielt ich etwas grössere Rhomboëder, an welchen ich den Kantenwinkel = 69° 10′ fand und selbst dessen Supplement.

Das rhomboëdrische Silicium ähnelt durch seine Farbe und das Irisiren dem Eisenglanze von der Insel Elba, es ritzt das Glas stark und seine Nadeln sind so scharf, dass sie die Finger verletzen, wenn man sie an ihren Spitzen fasst. Diese Krystalle sind von absoluter Reinheit, wie

mir die Resultate mehrerer damit gemachter Analysen gezeigt haben. Sie schmelzen bei einer Temperatur, welche zwischen dem Schmelzpunkte des Goldes und dem des Gusseisens liegt und nehmen alsdann leicht eine dem Diamant mit gekrümmten Flächen ähnliche Gestalt an, welche dem durch Schmelzung erhaltenen Silicium eigenthümlich zu sein scheint. Es fragt sich, ob diese Form mit der des Rhomboëders identisch oder verschieden ist. Ich hoffe dies später bestimmen zu können, denn das geschmolzene Silicium besitzt keine Spaltbarkeit. Zur Darstellung des rhomboëdrischen Siliciums brachte ich Aluminium auf einem Schiffchen in eine Porcellanröhre und liess einen Strom von Wasserstoffgas, der mit Dämpfen von Chlorsilicium gesättigt war, hindurchgehen. Das Chlorsilicium befindet sich in einer tubulirten Flasche, aus welcher es durch vorsichtiges Nähern einer glühenden Kohle abdestillirt wird. Die Röhre wird bis zur Kirschrothglühhitze erwärmt und der Versuch so lange fortgesetzt, bis man beim Hineinsehen in den nach unten gerichteten Vorstoss der Röhre keine Dämpfe von Chloraluminium mehr bemerkt. In dem Schiffchen finden sich dann Nadeln von Silicium, welche durch successives Behandeln mit Königswasser, kochender Fluorwasserstoffsäure und schmelzendem doppeltschwefelsauren Natron vollständig gereinigt werden können. War die Operation nicht vollkommen beendigt worden, so findet man kleine Kügelchen einer Verbindung von Silicium und Aluminium, die 40—50 p. C. Silicium enthalten, was der Verbindung $SiAl_2$ entspricht.

Der Vorgang bei dieser Reaction ist folgender: Das Chlorsilicium wird durch das Aluminium zersetzt, letzteres bemächtigt sich des freigewordenen Siliciums, es entsteht eine wahre Auflösung. Jedes Molekül des hinzutretenden Chlorürs bewirkt deren Concentration, und ist diese endlich gesättigt, so krystallisirt das leichtere Silicium an der Oberfläche, wie der Campher an der Oberfläche einer alkoholischen Lösung.

Es ist klar, dass es durch Anwendung einer ähnlichen Methode möglich sein wird, alle einfachen Körper krystal-

lisirt darzustellen, welche flüchtige Verbindungen bilden können, die durch eine Substanz zersetzbar sind, welche geeignet ist sie zu lösen.

So kann z. B. das Bor, welches in Aluminium löslich ist, ganz nach dieser Methode erhalten werden. Es war mir aber noch nicht möglich dasselbe vollkommen rein zu erhalten. Auch habe ich die kleinen, mittelst Borchlorür erhaltenen Krystalle noch nicht analysirt.

Kohlenstoff verbindet sich nicht mit dem Aluminium; als ich Chlorkohlenstoff*) durch dieses Metall zersetzte erhielt ich bloss Russ. Der Chlorkohlenstoff wird auch durch Natrium zersetzt, man erhält aber selbst bei starkem Erhitzen des rohen Produktes nur amorphen Kohlenstoff, weil auch das Natrium den Kohlenstoff nicht löst.

Dagegen bildet sich beim Behandeln des Chlorkohlenstoffs mit Eisen (oder besser Gusseisen), welches die Eigenschaft hat, Kohlenstoff zu lösen, eine krystallisirte Substanz, welche sich schon durch ihr Ansehen von dem Graphit des Gusseisens unterscheidet, der sich unter andern Umständen bildet.

Der krystallisirte Kohlenstoff bildet gewöhnlich irreguläre Camellen, viele desselben sind deutlich hexagonal, sie besitzen einen vollkommen metallischen Glanz. Mehrere derselben zeigten Streifen oder besser parallele Falten, welche sich von einer gradlinigen Rippe aus nach rechts und links ausbreiten, ähnlich der Fahne einer Feder. Eine Anordnung, welche im Allgemeinen eine krystallinische Gruppirung anzeigt. Bekanntlich ist auch der natürliche Graphit hexagonal.

Ich habe ähnliche Versuche mit Titan und Zirkonium gemacht, deren Resultate ich später veröffentlichen werde. Es ist überaus schwierig ein von Titan und Aluminium vollkommen freies Zirkonium darzustellen.

Wendet man bei Darstellung des rhomboëdrischen

---

*) Den Chlorkohlenstoff stelle ich durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoffdampf in der Rothglühhitze dar, und reinige das condensirte Produkt mittelst Kali vom entstandenen Chlorschwefel.

Siliciums statt des Chlorsiliciums dessen Fluorverbindung an, so erhält man neben dem Silicium eine Substanz in Würfeln krystallisirt, die gemessen wurden. Sie zeigen keine Wirkung auf das polarisirte Licht, sind durchsichtig und brechen das Licht stark. Krystalle dieser Art waren täuschend dem Fluorcalcium ähnlich. Sie werden nicht von Fluorwasserstoffsäure angegriffen und können durch Salpetersäure von anhängendem Silicium gereinigt werden. Schwefelsäure, selbst kochende, entwickelt aus ihnen nur Spuren von Fluorwasserstoffsäure; sie sind nur in lebhafter Rothglühhitze flüchtig.

Diese neue Substanz ist Fluoraluminium, ohne eine Spur von Silicium, wie zahlreiche Analysen davon nach verschiedenen Methoden gezeigt haben. Sie enthält 33,3 p. C. Aluminium, die Verbindung Al_2Fl_3 fordert 33,2 p. C. Man erhält diese mit so unerwarteten Eigenschaften begabten Verbindung auch direct nach einer andern Methode, welche die Analogie zwischen der Chlorwasserstoff- und der Fluorwasserstoffsäure weniger vollkommen scheinen lässt. Uebergiesst man nämlich geglühte Thonerde mit überschüssiger, reiner Fluorwasserstoffsäure, und bringt die stark getrocknete Mischung in eine Röhre von Kohle*) oder Platin und erhitzt die Röhre zur Weissglühhitze, während man einen Strom von Wasserstoffgas durch dieselbe leitet, so sublimirt Fluoraluminium, welches sich an dem kältern Theile der Röhre in Würfeln, oder trichterartigen Zusammenhäufungen von solchen, von mehrern Centimetern Länge ansetzt. Demnach ist das Fluoraluminium eine der am schönsten krystallisirenden Substanzen und vielleicht die unangreifbarste, welche den meisten Reagentien widersteht.

*) Das Nähere darüber soll später mitgetheilt werden.

LXXVI.
Ueber Bildung von Salpetersäure.

Von
S. de Luca.

(Compt. rend. t. XLI. (No. 27.) 1855, p. 1251.)

Bekanntlich zeigte Cavendish zuerst, dass sich Stickstoff und Sauerstoff im feuchten Zustande direct unter dem Einfluss des elektrischen Funkens verbinden können, und dass ihre Verbindung noch leichter vor sich geht, wenn gleichzeitig Wasser und eine starke Basis vorhanden sind, es entsteht dann ein salpetersaures Salz.

Es ist die Bildung von Ozon, welche die Entstehung der Salpetersäure unter diesen Verhältnissen bedingt.

Die schönen Untersuchungen Schönbein's, welche durch die Versuche von Marignac, de la Rive, Fremy und Ed. Becquerel bestätigt wurden, haben uns mit den besonderen Eigenschaften des Ozons bekannt gemacht, aus welchen sich die Erklärungen mehrerer wichtiger Naturerscheinungen ergeben. Houzeau erhielt*) durch Zersetzung des Baryumsuperoxyds mit Schwefelsäure sogenannten activen Sauerstoff, der ganz die Reactionen des Ozons zeigte.

Neuerlich hat Cloëz gezeigt, dass sich der Stickstoff und Sauerstoff der Luft, unter dem Einflusse poröser Substanzen sowie der Alkalien, selbst bei Abwesenheit aller stickstoff- oder ammoniakhaltiger Körper, zu Salpetersäure verbinden können.

Auch ich erhielt salpetersaures Kali, indem ich einen sehr langsamen Strom feuchter, ozonisirter Luft während der Monate October, November und December 1855, besonders während der Nacht über Kalium und über reines Kali streichen liess. Ich verwendete zu dem Versuche 7000—8000 Liter Luft. Dieselbe wurde in einem grossen

*) Dies. Journ. LXV, p. 499.

Ballon mittelst Phosphor ozonisirt, ging von hier aus in einem Apparate durch Baumwolle, dann durch Kali und Schwefelsäure, um sie von den suspendirten und den stickstoffhaltigen Bestandtheilen zu reinigen.

Ubaldini und ich prüften die ozonisirte Luft mittelst Jodstärkepapier und fanden, dass sie leicht das in $^1/_{100000}$ eines Milligramms Jodkalium enthaltene Jod frei macht.

Frühere Versuche haben mir gezeigt, dass in einem Kali über welches ich während des Sommers und bei Tage Luft streichen liess, kein salpetersaures Salz sich bildete, dass diese Bildung nur im Winter und während der Nachtzeit vor sich geht. Wird ferner die Luft alle Tage, während einiger Monate erneuert, so bilden sich bei Gegenwart von Alkalien ebenfalls salpetersaure Salze. Das Schütteln wurde mittelst einer Dampfmaschine bewirkt.

Es möchte nach diesen Beobachtungen von Wichtigkeit sein, folgende Fragen näher zu studiren.

Wirken die porösen Körper auf alkalische Substanzen durch Bildung von Ozon? Bringt bis 100° oder darüber erhitzte gewöhnliche Luft in Gegenwart dieser Körper dieselben Erscheinungen hervor? Ist es gleichgültig, ob während des Sommers oder des Winters, während des Tages oder der Nacht, am Licht oder im Dunkeln, bei constanter oder veränderlicher Temperatur, experimentirt wird? Bildet sich das Ozon leichter im Winter und während der Nacht oder im Sommer und während des Tages?

LXXVII.

Ueber die rothe Färbung des Schwefels.

Der Schwefel löst sich in fetten Oelen und geschmolzenen Fetten etwas auf; bei erhöhterer Temperatur in grösserer Menge als bei der gewöhnlichen und scheidet sich beim Erkalten unverändert in Krystallen daraus ab; steigert man die Temperatur jedoch bis der Schwefel dick-

Jeder, der sich mit dem Schmelzen des Schwefels beschäftigt hat, hat gewiss häufig die Beobachtung gemacht, dass der Schwefel nach dem Umschmelzen seine schöne gelbe Farbe etwas verliert und röthlich auf dem Bruch aussieht, welches davon herrührt, dass man nicht aufs sorgfältigste jede Verunreinigung durch fette Substanzen vermieden hat. Destillirt lässt ein solcher Schwefel einen kohligen Rückstand, welcher jedoch nur höchst unbedeutend ist. Beim Kochpunkt des Schwefels wird die färbende Verbindung noch nicht zersetzt, sie lässt sich aber nicht destilliren. Der auf die angeführte Weise erhaltene rothe, und wenn die rothe Farbe sehr intensiv ist, schwarz erscheinende Schwefel, ist also nicht eine allotropische Modification des gewöhnlichen Schwefels, sondern Schwefel, dem eine stark färbende Verbindung in geringer Menge beigemengt ist. Mir ist es nicht gelungen, die schwarze (tief braune) und rothe Modification, welche Magnus bei seinen geistreichen Untersuchungen über den Schwefel (Pogg. Ann. Bd. XCII, pag. 308—323) erwähnt, zu erhalten, wenn ich sorgfältig jede Verunreinigung mit Fett vermied.

Mitscherlich.

LXXVIII.

Ueber den Einfluss der Salzsäure auf die Fällbarkeit einiger Metalle durch Schwefelwasserstoff.

Von

Moritz Martin.

Nach einer Mittheilung, welche Herrn Prof. Erdmann von einem Hüttenmanne gemacht wurde, sollte aus einer Lösung, welche $99^2/_3$ p. C. Chlorzink und $^1/_3$ p. C. Chlorblei enthält, das Blei durch Schwefelwasserstoff nicht

gefällt werden. Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, wurde ich von Ersterem veranlasst, einige Versuche darüber anzustellen. Ich bereitete mir zunächst eine Lösung von der angegebenen Beschaffenheit in der Weise, dass ich eine der anzuwendenden Menge Chlorzink äquivalente Menge Zinkoxyd abwog, in Salzsäure auflöste und in der, viel überschüssige Salzsäure enthaltenden Chlorzinklösung $^1/_2$ p. C. Chlorblei auflöste. Aus der so bereiteten Lösung wurde allerdings auch bei längerem Einleiten das Blei durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Die Ursache dieses Nichtfallens konnte nun bei den hier obwaltenden Umständen eine dreifache sein; sie konnte in der Gegenwart des Chlorzinks, oder in der Gegenwart der Salzsäure, oder endlich auch in der Gegenwart beider zugleich ihren Grund haben. Um darüber entscheiden zu können, stellte ich mir wiederum eine Lösung von obiger Beschaffenheit her, nur mit dem Unterschiede, dass dieselbe keine freie Salzsäure enthielt, und aus dieser Lösung wurde sämmtliches Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Dieser Versuch lieferte mir also den Beweis, dass, das Blei im Beisein von Schwefelwasserstoff aufgelöst zu erhalten, die Gegenwart des Chlorzinks allein nicht hinreiche, oder dass die Salzsäure allein das Blei aufgelöst erhalte. Letzteres schien mir deshalb sehr wahrscheinlich, weil auch das Antimon aus stark salzsaurer Lösung nicht vollständig gefällt wird (s. Rose's ausführl. Handb. d. analyt. Chemie. II. 294). Diese Wahrscheinlichkeit wurde zur Gewissheit, als ich ohngefähr 1 Decigramm Chlorblei abwog, die wässrige Lösung desselben stark salzsauer machte und in diese Flüssigkeit Schwefelwasserstoff leitete, denn auch bei längerem Einleiten wurde selbst nicht eine Spur Blei gefällt. Die Fällung des gesammten Bleies geschah jedoch sofort, als ich die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit hinreichend mit Wasser verdünnte, ein Beweis, dass die Gegenwart einer gewissen Menge concentrirter Salzsäure das Blei bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff aufgelöst zu erhalten vermag.

Denselben Versuch wiederholte ich nun auch mit der

Chlorverbindungen der übrigen, durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle und fand, dass ausser Blei und Antimon auch noch

Silber, *Kupfer*, *Wismuth*, *Zinn*, *Quecksilber* und *Cadmium*

bei Gegenwart einer gewissen Menge concentrirter Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, während die Fällung bei hinreichendem Verdünnen mit Wasser eine totale war. Arsenik, Gold und Platin dagegen wurden auch bei Gegenwart einer sehr grossen Menge concentrirter Salzsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Die Menge der Salzsäure, welche erforderlich ist, um eins der obigen Metalle bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Auflösung zu erhalten, ist bei den verschiedenen Metallen eine verschiedene. Die geringste Menge, um gelöst zu bleiben, braucht Blei; hierauf folgen etwa der Reihe nach:

Cadmium, *Antimon*, *Zinn*, *Quecksilber*, *Wismuth*, *Kupfer* und *Silber*.

Das Silber braucht z. B. noch etwas mehr an concentrirter Salzsäure, als nöthig ist, um seine Chlorverbindung in Auflösung zu bringen.

Ist nicht genug Salzsäure vorhanden, um die Menge des gesammten Chlormetalls bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Auflösung zu erhalten, so wird durch Schwefelwasserstoff ein Theil des Metalls gefällt, der andere bleibt in der vorhandenen Salzsäure gelöst. Diesen Umstand benutzte ich, um die Menge der Salzsäure zu bestimmen, welche nöthig ist, um eins der obigen Metalle im Beisein von Schwefelwasserstoff in Auflösung zu erhalten.

Ich wog eine bestimmte Menge der betreffenden Chlorverbindung ab und fügte eine bestimmte Menge Salzsäure mit bekanntem Gehalt an Chlorwasserstoff hinzu, doch nicht so viel, als dass alles vorhandene Chlormetall dadurch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff aufgelöst erhalten worden wäre. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese so bereitete Lösung fiel daher ein Theil des Chlormetalls als Schwefelmetall nieder, der andere Theil hingegen blieb in Lösung. Ich filtrirte, wusch aus und be-

stimmte die Menge des im Filtrat enthaltenen Chlormetalls als die, welche in der angewendeten Menge Salzsäure bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff gelöst blieb.

Diese Bestimmung führte ich für Blei und Kupfer aus und zwar machte ich bei beiden Metallen 2 derartige Bestimmungen in folgender Weise:

Ich wandte beim Blei in beiden Versuchen dieselbe Menge Salzsäure, jedoch verschiedene Mengen Blei an und zwar so, dass die Menge des Bleies in dem einen Versuch die doppelte des andern war, um zu sehen, ob dieselbe Menge Salzsäure von gleicher Concentration auch bei verschiedenen Mengen Blei dieselbe Menge Metall in Auflösung erhalte oder nicht. Beim Kupfer wählte ich ein anderes Verhältniss; nämlich ich wandte gleiche Mengen Kupfer, jedoch Säuren von verschiedenem Gehalt an Chlorwasserstoff an. Die Menge des Chlorwasserstoffs war in den angewandten Säuremengen dieselbe. Diese Verhältnisse wählte ich, um zu ermitteln, in welchem Maasse die Wirkung einer Salzsäure abnimmt, wenn diese weniger Chlorwasserstoff enthält.

A. Bestimmung der Salzsäuremenge für Blei.

Versuch 1. 0,230 Grm. Bleizucker wurden in 80 Cub.-Centim. einer 2,5procentigen Salzsäure aufgelöst. Die Anwendung einer so schwachen Salzsäure war beim Blei nöthig, um das Chlorblei in Lösung überführen zu können. Die angewandte Menge Blei als Chlorblei berechnet giebt: 0,168 Grm. Die nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff gelöst gebliebene Menge Chlorblei (durch oxalsaures Ammoniumoxyd gefällt und als Bleioxyd gewogen) betrug 0,005 Grm., was 2,976 p. C. des angewandten Chlorbleis ausmacht.

Versuch 2. Menge des Bleizuckers = 0,115 Grm.; also Chlorblei = 0,084 Grm. Die nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff gelöst gebliebene Menge Chlorblei betrug 0,0024 Grm., also 2,857 p. C. der angewandten Substanz.

Diese Versuche zeigen also, dass die Wirkung der Salzsäure von der Menge des Chlormetalls nicht beeinträchtigt wird.

B. Bestimmung der Salzsäuremenge für Kupfer.

Versuch 1. 0,5 Grm. Kupfervitriol wurden in 40 Cub.-Centim. einer 26,2procentigen Salzsäure (spec. Gew. 1,13) aufgelöst. Der hierin enthaltene Chlorwasserstoff beträgt also 10,5 und die Menge des angewandten Chlorkupfers 0,269 Grm. Hiervon blieben in Auflösung 0,034 Grm., was 12,639 p. C. der angewandten Substanz ausmacht.

Versuch 2. 0,5 Grm. Kupfervitriol wurden in 54 Cub.-Centim. einer 19procentigen Salzsäure (spec. Gew. 1,095) aufgelöst. Der hierin enthaltene Chlorwasserstoff beträgt also ebenfalls 10,5 und die Menge des angewandten Chlorkupfers wie oben 0,269 Grm. Hiervon blieben in Auflösung 0,009 Grm. Chlorkupfer, was nur 3,345 p. C. des Ganzen ausmacht.

Ein Umstand bleibe hierbei nicht unerwähnt, ich meine die reducirende Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die stark sauren Lösungen einiger Chlormetalle.

Als ich nämlich vorstehende Versuche auch mit Chlorkupfer anstellte, und also in eine stark salzsaure Lösung von Kupferchlorid Schwefelwasserstoff leitete, verlor die grüne Kupferlösung unter reichlicher Schwefelabscheidung allmählich ihre Farbe, bis sie nach hinreichendem Einleiten endlich farblos war. Diese beiden Erscheinungen liessen natürlich eine Reduction des Kupferchlorids vermuthen und in der That fand sich in der farblosen Lösung nur Kupferchlorür, was ich dadurch bewies, dass ich eine Probe der schwefelwasserstoffhaltigen Kupferlösung bei abgehaltener Luft kochte, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt war und Ammoniak im Ueberschuss zubrachte. Ich erhielt hierdurch eine farblose Flüssigkeit, die bei Berührung mit der Luft blau wurde.

Auf gleiche Weise wurden unter Schwefelabscheidung reducirt:

Wismuthchlorid zu Wismuthchlorür, Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, welches letztere gleichzeitig mit dem Schwefel niederfiel, so dass nach hinreichendem Einleiten kein Quecksilber in der Flüssigkeit mehr nachzuweisen war. Ferner: Antimonchlorid zu Antimonchlorür. Um beim Chlorwismuth zu erfahren, was durch die Reduction entstehe, war ich genöthigt, die Menge des ausgeschiedenen Schwefels zu bestimmen. Dies geschah in der Weise, dass ich die Wismuthlösung in eine Kochflasche brachte, welche mit einem doppelt durchbohrten Kork verschliessbar war. Durch die eine Durchbohrung dieses Korkes führte die Röhre vom Schwefelwasserstoff-, resp. Wasserstoffentwicklungsapparat, durch die andere Durchbohrung hingegen eine Röhre, welche dazu diente, das überschüssige Gas fortzuleiten und, um die Luft von der Wismuthlösung abzuhalten, in einem Gefäss mit Wasser endigte. Da nämlich bekanntermaassen der Sauerstoff der Luft den Schwefelwasserstoff zersetzt und aus demselben Schwefel abscheidet, so musste ich nicht nur die äussere Luft von der Wismuthlösung abhalten, sondern auch überhaupt alle Luft aus dem gesammten Apparat durch ein indifferentes Gas austreiben. Dies that ich, indem ich zuerst einige Zeit Wasserstoff durch die Wismuthlösung leitete. Hierauf ersetzte ich den Wasserstoffentwicklungsapparat durch einen Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat und leitete so lange Schwefelwasserstoff durch die Wismuthlösung, bis der Schwefelniederschlag sich nicht mehr vermehrte. Nach diesem trieb ich den, von der Wismuthlösung absorbirten Schwefelwasserstoff wieder durch Wasserstoff aus und zwar entwickelte ich so lange Wasserstoff, bis das fortgehende Gas nicht mehr auf essigsaures Bleioxyd reagirte.

Den ausgeschiedenen, in der Flüssigkeit suspendirten Schwefel oxydirte ich durch Hinzubringung von chlorsaurem Kali, fällte die dadurch entstandene Schwefelsäure durch Chlorbarium und wog den schwefelsauren Baryt. Die Menge des angewandten Wismuthmetalls betrug 0,053 Grm., mithin die Menge des Wismuthchlorids 0,079 Grm. Der schwefelsaure Baryt wog 0,024 Grm. und somit ist

das Gewicht des abgeschiedenen Schwefels = 0,003 Grm. Die diesem Schwefel äquivalente Menge Chlor ist 0,0073 Grm.

Da nun 1 Atom Chlor der angewandten Menge Wismuthchlorid = 0,008 Grm. ist, so geht daraus zur Genüge hervor, dass das Wismuthchlorid $BiCl_3$ zu Wismuthchlorür $BiCl_2$ reducirt worden war.

Das hierdurch erhaltene Resultat weiter auszubeuten, wäre überflüssig gewesen, da sich zu gleicher Zeit Herr Schneider mit der Darstellung des Wismuthoxyduls BiO_2 und dessen Salze beschäftigte. Diese Versuche zeigen nun, dass man bei der Fällung obengenannter Metalle durch Schwefelwasserstoff stark salzsaure Lösungen stets zu vermeiden und nur die verdünnten schwach sauren Lösungen zu diesem Behufe anzuwenden hat und dass bei der Trennung von Metallen der nächsten Gruppe, welche aus schwach saurer und verdünnter Lösung theilweise mit niedergerissen werden (Zink, Nickel, Kobalt), der Schwefelwasserstoff als Trennungsmittel bei salzsauren Lösungen nicht mit Sicherheit angewendet werden kann. Ich halte diese Versuche der Veröffentlichung besonders deshalb nicht für unwerth, weil Spirgatis in seiner Abhandlung „Beiträge zur Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink“ (dies. Journ. Bd. LVII, S. 185) zum Behuf der Trennung des Kupfers von Zink mittelst Schwefelwasserstoff stark salzsaure Lösungen, d. h. die Anwendung einer Mischung von 30 bis 100 Grm. rauchender Salzsäure von 1,128 spec. Gew. mit 100 Grm. Wasser empfiehlt, um die von Rivot und Bouquet (dies. Journ. LIV, S. 203) bemerkte Unvollkommenheit der Trennung zu vermeiden.

LXXIX.

Neue Methode, Spuren von Blei und Kupfer neben andern Körpern nachzuweisen.

Von

J. Löwenthal.

In diesem Journal Bd. LX, pag. 267 habe ich angegeben, dass man, um Blei in Schwefelsäure nachzuweisen, nur nöthig habe, einige Tropfen Salzsäure der concentrirten Schwefelsäure zuzusetzen.

Die angegebene Reaction des Bleies schien mir geeignet, das Blei überhaupt neben andern Metallen zu erkennen. Um dieses festzustellen, war es vorerst nöthig, das Verhalten anderer Metallsalze in concentrirter Schwefelsäure zu Salzsäure zu prüfen, wobei die Versuche ergaben, dass das Kupfer sich dem Blei ganz ähnlich verhält. Es können daher Spuren von Blei und Kupfer auf diese Weise nicht von einander unterschieden werden. Ist aber das Kupfer in einer etwas grösseren Quantität vorhanden, so ist die Farbe der sich bildenden Trübung gelbbraun (ein Beweis zugleich, dass sich Chlorkupfer bildet), während, wenn die Trübung nur von Blei herrührt, sie immer weiss erscheint. Wie gross die Quantität von Kupfer sein muss, um die gelbbraune Trübung hervorzubringen, habe ich jedoch noch nicht ermittelt.

Durch diese Reaction gelingt es sehr leicht, 0,00001 Grm. metallisches Blei, so wie auch 0,000025 Grm. Kupfer neben bedeutenden Mengen anderer Metalle nachzuweisen.

Die Ausführung derselben ist folgende: Man löst den zu untersuchenden Körper, falls er metallisch ist, in einem Kölbchen von circa 50 C. C. Inhalt in der geeigneten Säure, dampft die erhaltene Lösung, um die überflüssige saure Flüssigkeit zu entfernen, zur vollständigen Trockniss ein, übergiesst den Rückstand mit ungefähr 10—15 Grm. concentrirter Schwefelsäure, digerirt einige Stunden auf dem Sandbade, giesst die wieder kalt gewordene und klar

abgesetzte Lösung in ein trocknes Probirröhrchen ab und lässt 5—8 Tropfen concentrirter Salzsäure darauf fallen, welche entweder gleich oder nach einigen Minuten bei Gegenwart von Blei oder Kupfer eine Trübung hervorrufen. Man gebraucht dabei die Vorsicht, nicht umzuschütteln, und sieht alsdann wegen der untenstehenden klaren Flüssigkeit die Trübung besonders deutlich.

Ist der zu untersuchende Körper hingegen eine Lösung oder ein Salz, so hat man nur nöthig, ihn in bezeichneter Weise mit Schwefelsäure und Salzsäure zu behandeln, nachdem er vorher vollständig getrocknet ist. Bei offen stehendem Proberöhrchen verschwindet die Trübung nach längerer Zeit, kann aber durch Zusatz von Salzsäure wieder hervorgerufen werden. Es ergiebt sich von selbst, dass bei Gegenwart von organischen Körpern diese zuerst verkohlt werden müssen.

Bolley bemerkt (Ann. d. Chem. u. Ph. Neue Reihe. Bd. XV, pag. 113), dass er ebenfalls die von mir angegebene Beobachtung gemacht habe, bevor ihm meine oben citirte Notiz bekannt geworden, deren Mittheilung er aber deshalb unterlassen, weil er gleichzeitig gefunden habe, dass sie *nicht neu* sei.

Die Thatsache, dass eine Lösung von schwefelsaurem Bleioxyd in Schwefelsäure durch Zusatz von Salzsäure getrübt wird, weil das gebildete Chlorblei in kaltem Vitriolöl nicht löslich ist, hat allerdings schon Hayes gefunden (Gmelin's Handbuch. 5. Auflage. Bd. III, p. 127). Neu aber ist die Anwendung dieser Thatsache zur Ermittlung von *Spuren* Blei in Schwefelsäure.

In der That lassen sich nach meiner Methode noch vier Gewichtstheile einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Bleioxyd in Schwefelsäure in 100 Th. chemisch reiner Schwefelsäure nachweisen.

Diese Reaction der Salzsäure auf bleihaltige Schwefelsäure wurde 1853 von Hrn. Prof. Fresénius in Tübingen der deutschen Naturforscherversammlung vorgetragen und

ist seitdem mehrfach als zweckmässig anerkannt worden. Auch Herr Bolley erkennt schliesslich an, es sei unbedingt das schnellste und deutlichste Reagens auf bleihaltige Schwefelsäure, Versetzen mit höchstens 1 Volumproc. starker Salzsäure.

LXXX.

Notizen.

1) *Zusammensetzung der mit dem Namen „brass" belegten Eisenerze aus den Kohlengebirgen von Süd-Wales.*

Es giebt nach E. Ch. Nicholson und Dav. S. Price (*Chem. Gaz.* Nov. 1855. No. 314, p. 439) drei Arten Eisenerze, die *brass* genant werden und für eine untergeordnete, selbst verwerfliche Classe Erze gelten. Die eine Art ist dicht, schwer und von kohliger Materie schwarz gefärbt, sie hat grob erbsenförmige Structur; die zweite ist dieser im Bruch ähnlich, aber die Körner sind gelblich (daher der Name *brass* [Messing]) und bestehen aus Schwefelkies; die dritte Art ist dicht krystallinisch und gleicht dem dunkeln Bergkalk von Süd-Wales.

Die Erze haben folgende Zusammensetzung:

	Erste Art.	Zweite Art.	Dritte Art.
$\dot{F}eC$	68.71	17,74	59,73
$\dot{M}nC$	0,42	—	0,37
CaC	9,36	14,19	11,80
$\dot{M}gC$	11,80	12,06	15,55
FeS_2	0,22	49,72	Spur
$\ddot{\ddot{P}}$	0,17	Spur	0,23
Kohle	8,87	6,10	9,80
Thon	—	—	2,70

Dass die erste und dritte Art gute Eisenerze sind, geht aus ihrer Zusammensetzung hervor und man hat sie wohl nur aus Missverstand uud Verwechselung mit der

:en Art gering geachtet. Bemerkenswerth ist ihre te Schmelzbarkeit während des Röstens trotz der Abnheit der Kieselsäure. Wenn das Rösten in grossen en geschieht, so ist die Mitte der letzteren stets zu magnetischen krystallinischen Masse zusammengeıolzen, die sich in Säuren unter starker Wärmeentlung auflöst und folgende Zusammensetzung hat:

Ḟe	38,28
F̈e	32,50
Ṁn	0,38
Ċa	12,84
Ṁg	13,87
P̈	0,17
S	0,23
S̈i	1,20
Ä̇l	0,51

Die Schmelzung rührt augenscheinlich von der Entıng des Eisenoxyduloxyds her. Wenn die Erze ge:t und dabei nicht geschmolzen sind, so behalten sie ursprüngliche Gestalt bei, zerfallen aber nach längerer an der Luft zu Pulver wegen der Anwesenheit der ischen Erden.

---

2) *Ueber molybdänsaures Bleioxyd.*

Statt der Darstellung des molybdänsauren Ammoniaks leagens auf Phosphorsäure empfiehlt W. Wicke (Ann. iem. u. Pharm. XCV, 373) die Anwendung des molybauren Bleioxyds (Gelbbleierzes), in überschüssiger Salze gelöst und mit wenig Ammoniak versetzt. Man benur sehr wenig des molybdänsauren Bleioxyds, das rblei bleibt gelöst und die Reaction tritt beim Kochen lich und klar ein. Schwefelsäure und Salpetersäure en als Zersetzungsmittel statt der Salzsäure nicht gut, die Reaction nur sehr langsam vor sich geht. Es teht sich von selbst, dass man das Gelbbleierz zuvor Beimengung von phosphorsauren Salzen prüft.

Will man aus dem Gelbbleierz reine Molybdänsäure darstellen, so übergiesst man das fein gepulverte Mineral mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit und leitet Schwefelwasserstoff hinein, giesst die braune Lösung des Ammonium-Sulphomolybdats von einem schwarzen krystallinischen Pulver und dunkelgrünen Krystallen ($\dddot{K}\dddot{M}o$?) ab und zersetzt sie nach vorherigem Verdünnen durch Salzsäure. Durch nochmalige Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff kann das Gelbbleierz vollständig zerlegt und alles Molybdän als Schwefelverbindung gewonnen werden. Letztere wird dann auf bekannte Weise in Säure verwandelt.

Wöhler bemerkt, dass man eben so leicht (und natürlich wohlfeiler) aus dem Gelbbleierz das Schwefelmolybdän erhalten könne, wenn das fein geriebene Erz mit starker Natronlauge gekocht und allmählich zu der Flüssigkeit Schwefelblumen hinzugefügt werden.

---

3) *Meteoreisen aus Thüringen.*

Das von W. Eberhardt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, pag. 286) analysirte Meteoreisen soll angeblich am 18. October 1854 bei Tabarz gefallen sein. Indess hatte es eine zu starke Oxydrinde, als dass diese Angabe wahrscheinlich erscheint.

Das Stück von ungefähr 3 Loth, nur ein Theil des ganzen Meteoriten, zeigte im Innern blassgelbe Blättchen von Schreibersit und graugelbes FeS, auf polirten Flächen bei Aetzung Widmannstädtische Figuren. Nach Wöhler's Urtheil ist das fragliche Meteoreisen dem von Bohumilitz sehr ähnlich. Das spec. Gew. ist 7,737 und die Zusammensetzung folgende:

Fe	92,757
Ni	5,693
Co	0,791
P	0,862
	100,103
Unlösliches (Schreibersit)	0,277
	100,380

Die Untersuchung wurde so angestellt: das Stück (ob von der Oxydrinde gut befreit?) digerirte man in Salzsäure längere Zeit und filtrirte die Lösung vom ungelöst gebliebenen Phosphoreisennickel ab. Die mit Salpetersäure gekochte und mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung wurde mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt, das ausgeschiedene Eisenoxyd nachher, um es von $\dot{\ddot{P}}$ zu trennen, mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen.

Nickel und Kobalt wurden durch Schwefelammonium gefällt, die Schwefelmetalle mit Königswasser gelöst, die Lösung durch Kali gefällt und die Oxydulhydrate mit Kali und Blausäure erwärmt. Die Lösung der Cyanüre wurde durch Quecksilberoxyd zersetzt, in dem Niederschlag das Ni bestimmt und aus dem mit Salpetersäure neutralisirten Filtrat das Kobalt durch neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul niedergeschlagen.

---

4) *Ueber Serpentine und Seifensteine.*

Der Serpentin-Porphyr Cornwalls besteht aus einem rothen Teig, in welchem grüne Krystalle eingebettet liegen. Boase und de la Beche betrachten die grünen Krystalle als Diallag und den rothen Teig als Feldspath. Diese Annahme hält Sam. Houghton (Phil. Magaz. Vol. X. No. 66, pag. 253) für irrig, da der porphyritische Serpentin von Landewednack und Kynancebucht als Serpentin anzusehen sei. Der Verf. fand in dem Porphyr von Cornwall keine merkbare Menge Thonerde und darum ist die Anwesenheit derselben in den Steatitadern, welche den Serpentinporphyr durchsetzen, interessant. Sie rührt daher, weil bei Kynancebucht und Gue Grease der Serpentinporphyr von Granitgängen durchschwärmt ist und gerade an dieser Stelle die Seifensteinadern ausgebreitet sind. Die Entstehung des letztern betrachtet daher der Verf. als Resultat des Contacts bei höherer Temperatur, indem der Serpentin die Magnesia und der Feldspath des Granits die Thonerde lieferte.

Die Analyse der Serpentine gab nachstehende Zahlen:

	a.	b.	c.	d.
$\ddot{S}i$	38,29	40,12	42,88	41,24
$\ddot{A}l$	—	Spur	—	—
$\dot{F}e$	13,50	3,47	3,80	7,41
$\dot{M}g$	34,24	40,04	40,52	36,28
$\dot{H}$	12,09	13,36	12,64	14,16
$\ddot{C}$	—	2,00	—	—
	98,12	98,99	99,84	99,09

a. ist der rothe erdige, bisweilen halb-krystallinische Grundbestandtheil des Serpentinporphyrs von Kynance-Bai.

b. Serpentin aus dem Verde antico von Ballinahinch, Grfsch. Galway, ausgesucht. Die Kohlensäure in der Analyse rührt von weissem Marmor her, der innig mit dem Serpentin gemengt vorkommt.

c. blassgrüner Serpentin mit sehr viel Magneteisenstein aus dem Zermatt-Thal; nach dem Verf. eruptiv (?).

d. dunkelgrün, glänzend, aus Syrien.

Trotz der grossen Differenzen in den Zahlen der Analysen zieht der Verf. die Formel:

$$5.(\dot{M}g_2\ddot{S}i + \dot{H}) + \dot{M}g_2\dot{H}_3.$$

Die Seifensteine bestanden in 100 Th. aus:

	von Kynance.	von Gue Grease.
$\ddot{S}i$	42,47	42.10
$\ddot{A}l$	6,65	7,67
$\dot{M}g$	28,83	30,57
$\dot{H}$	19,37	18,46
	97,32	98,80

Daraus berechnet der Verf. die Formel:

$$5.(\dot{M}g_2\ddot{S}i) + \ddot{A}l\ddot{S}i + 14\dot{H}.$$

LXXXI.

Ueber die Fabrikation von Pulverkohle in Cylindern und über die Darstellung derselben durch überhitzte Wasserdämpfe.

Von

Kahl,

Lieutenant der Artillerie und Lehrer der Physik u. Chemie an der K. Kriegsschule zu Dresden.

(Mit Abbild. auf Tab. I.)

Zur Fabrikation von Kriegspulver verwendet man fast in allen Staaten schwarze Kohle, da Schiesspulver, welches rothe Kohle enthält, zerstörende Wirkungen auf die Feuerwaffen ausübt. Um eine Kohle zu erhalten, welche leicht zerreiblich und leicht entzündlich ist, bei der Aufbewahrung wenig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und bei der Verbrennung wenig Asche hinterlässt, verwendet man überall grosse Sorgfalt auf die Wahl des Kohlenholzes und auf die Fabrikation der Kohle selbst. Für das beste Verfahren, um aus geeigneten Hölzern Pulverkohle darzustellen, hat man bisher die trockne Destillation derselben in eisernen Cylindern gehalten. Man erhält bei Anwendung dieser Methode eine von mechanischen Verunreinigungen, wie z. B. Sand, gänzlich freie Kohle und hat dabei den besondern Vortheil, dass man Theer und Holzessig als Nebenprodukte gewinnt. Gleichzeitig sind jedoch mit der Anwendung der Cylinderverkohlung folgende Mängel verbunden: das Holz wird ungleichmässig in den verschiedenen Theilen des Verkohlungscylinders erhitzt, weswegen man aus einem und demselben Verkohlungscylinder stärker und schwächer gebrannte Kohlen erhält; auch bleibt ein kleiner Theil der entstehenden flüssigen Destillationsprodukte im Apparate zurück, welcher durch die fortgesetzte Einwirkung der Wärme in eine glänzende schwer verbrennliche Kohle verwandelt wird, die sich an den Holzkohlenstücken festsetzt (Glanzruss). Mit Glanzruss behaf-

tete Kohlen hält man aber meist für ungeeignet zur Pulverfabrikation und scheidet sie deshalb aus, wodurch ein Verlust am Ertrage entsteht.

Den genannten Nachtheilen scheint man entgehen zu können, wenn man, gestützt auf Violette's Angaben (*Ann. chim. phys. t.* 23, *p.* 475; *t.* 32, *p.* 304; *t.* 39, *p.* 291*), das Holz durch überhitzten Wasserdampf in schwarze Kohle verwandelt. Dass der Anwendung der Dampfverkohlungsmethode im Grossen keine zu bedeutenden Schwierigkeiten entgegenstehen, geht daraus hervor, dass sie bereits seit längerer Zeit bei der Darstellung von Rothkohle zur Fabrikation der feineren Pirschpulversorten auf der Pulvermühle zu Esquerdes gute Dienste geleistet hat. Man verkohlt dort Faulbaumholz (*Rhamnus Frangula. L.*), indem man Dämpfe von 300° C. durch das in einem Cylinder befindliche Holz hindurchleitet und erhält nach Violette's Angaben aus 100 Kilogrm. lufttrocknem Faulbaumholz (Wassergehalt 10 — 12 p. C.) im Durchschnitt 36,5 Kilogrm. rothe Kohle, welche frei von Glanzruss und Theer und von durchaus gleichmässiger Zusammensetzung ist. Man stellte in Esquerdes die Rothkohle zu genanntem Zwecke früher in Cylindern dar, erhielt aber nur 31,99 p. C. Kohle, von welcher nur 14,18 p. C. rothe Kohle, die übrigen 17,81 p. C. schwarze Kohle waren, welche letztere man als sehr geringwerthig betrachtete und nur zur Fabrikation der minder feinen Pirschpulversorten anwendete. Eine Kostenberechnung zeigte Violette, dass die Produktionskosten für 100 Kilogrm. Faulbaumkohle nach dem früheren Verfahren (in Cylindern) 15 Fr., nach dem neueren Verfahren (durch Dampf) nur 8 Fr. 90 C. betrugen. Dies von Violette mitgetheilte Resultat liess hoffen, dass man auch schwarze Kohle durch überhitzten Dampf in bessrer Qualität und mit geringern Kosten, als in Cylindern, werde darstellen können. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, untersuchte ich im chemischen Laboratorium der Artillerieschule zu Dresden Cylinderkohlen, welche aus Faulbaumholz auf der Dresdner Pulvermühle dargestellt worden

*) Dies. Journ. LIV, 313; LIX, 332.

waren, ebenso unterwarf ich schwarze Kohlen aus gleichem Holze der chemischen Untersuchung, welche ich selbst in einem kleinen Apparate mit Hülfe überhitzter Dämpfe gewonnen hatte. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen habe ich in gegenwärtigem Aufsatze niedergelegt.

Eigenschaften des Holzes, welches in der Dresdner Pulvermühle zur Darstellung von Pulverkohle verwendet wird.

In der Dresdner Pulvermühle wird die Pulverkohle sowohl aus lufttrocknem Faulbaumholz, als auch aus lufttrocknem Erlenholz dargestellt. Die Faulbaumkohle dient zur Darstellung von Kriegspulver, die Erlenkohle zur Fabrikation von Exercierpulver (ausschliesslich zu blinden Schüssen). Von Faulbaumholz wendet man Stämmchen von 1″ bis 2″ Durchm. an, welche von Rinde und Bast befreit und hierauf 1 bis 2 Jahre in Schuppen aufbewahrt werden, ehe man sie verkohlt. Die Zusammensetzung habe ich nur bei Faulbaumholz, das spec. Gewicht und den Feuchtigkeitsgehalt im lufttrocknen Zustande jedoch bei beiden Hölzern ermittelt.

Zur Elementaranalyse wendete ich Sägespähne von Querschnitten eines sehr gleichmässig gewachsenen lufttrocknen Faulbaumstämmchens (ohne Bast und Rinde) an. Dieselben wurden in einem trocknen Luftstrome bei 150° C. getrocknet und hierauf 0,2 bis 0,25 Grm. derselben im Liebig'schen Verbrennungsapparate mit Kupferoxyd verbrannt. Zur Aschenbestimmung verwendete ich auf gleiche Weise getrocknete kleine würfelförmige Stücke. 2,7 Grm. bis 3,5 Grm. derselben wurden in einem bedeckten Silbertiegel über der Berzeliuslampe einer *höchst langsamen* Verkohlung unterworfen, nach deren Beendigung der Tiegeldeckel entfernt und die erhaltene Kohle bei *möglichst niederer* Temperatur verbrannt. Erst nach Uebereinstimmung mehrerer Wägungen des unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalteten Tiegels wurde das Gewicht der Asche notirt. Die Asche war stets sehr schön weiss. Ich erhielt für das von 4 Stellen des Stämmchens entnommene Holz folgende Zusammensetzungen:

	Kohlenstoff.	Wasserst.	Sauerst.	Asche.
	50,27	5,60	43,58	0,55
	50,98	6,29	42,23	0,50
	48,40	5,36	45,64	0,60
	48,88	6,08	44,41	0,63
Mittel:	49,63	5,83	43,97	0,57

Lufttrocknes Faulbaumholz, wie es im Jahre 1854 auf der Dresdner Pulvermühle zur Verkohlung verwendet wurde, ergab bei 2 Versuchen, bei welchen circa 10 Grm. im trocknen Luftstrome bei 150° C. getrocknet wurden: 11,33 und 11,8, im Mittel demnach 11,57 p. C. Feuchtigkeit. Lufttrocknes Erlenholz, wie es im Jahre 1854 zur Exercierpulverkohle verwendet wurde, ergab bei Anwendung derselben Wasserbestimmungsmethode 11,5 und 11,9, im Mittel also 11,7 p. C. Feuchtigkeit.

Das *specifische Gewicht* der lufttrocknen Hölzer wurde an Stücken von 20 bis 43 Grm. an Gewicht ermittelt. Sie wurden durch 2 Querschnitte mit der Säge aus dem von Bast und Rinde befreiten lufttrocknen Holzstämmchen herausgetrennt, an einem Ende keilförmig zugespitzt und an dasselbe mittelst eines Pferdehaares ein kleines vergoldetes Messinggewicht von bekanntem Rauminhalt befestigt. Hierauf senkte ich dieselben vorsichtig in einen in halbe Cubikcentimeter eingetheilten Glascylinder (das keilförmige Ende mit Gewicht nach unten gekehrt) ein, welcher so weit mit (durch Alkanna) roth gefärbten Spiritus gefüllt war, dass das Holz gänzlich untertauchte. Durch Ablesung vor und nach dem Einsenken fand ich das Volum des vorher gewogenen lufttrocknen Holzstückes. Die Oberfläche des Holzes zeigte nach dem Einsenken in den Spiritus keine anhaftenden Luftblasen, die Ablesung geschah mit Hülfe eines kleinen verschiebbaren Maassstabes bis auf Zehntel-Cubikcentimeter. Diese Methode zur Bestimmung des spec. Gewichts ergab genügend richtige Resultate, wovon ich mich überzeugte, indem ich das Volum von parallelopipedischen Erlenholzstücken durch Einsenkung und durch directe Ausmessung ihrer Seiten bestimmte. Ich erhielt bei jedem Holzstück 2 etwas abweichende Werthe für das Volum, woraus durch Berech-

nung 2 etwas verschiedene Werthe für das spec. Gewicht hervorgingen; die so erhaltenen Resultate sind in folgender kleinen Tabelle zusammengestellt:

Spec. Gew. durch Einsenkung gefunden.	Spec. Gew. durch Ausmessung gefund.
0,544	0,542
0,513	0,498
0,577	0,576

Die Differenzen der nach beiden Methoden gefundenen Werthe sind so gering, dass ich die Einsenkungsmethode für geeignet zur Bestimmung des spec. Gewichts halte.

Für das spec. Gewicht von lufttrocknem Faulbaumholz von 11,57 p. C. Feuchtigkeitsgehalt fand ich folgende Werthe:

0,438, 0,457, 0,482, 0,486, 0,500, 0,505, 0,508, 0,509 und 0,514,

im Mittel demnach **0,489**.

Für das spec. Gewicht von Erlenholz von 11,7 Wassergehalt fand ich folgende Werthe:

0,505, 0,508, 0,510, 0,514, 0,543, 0,549, 0,552, 0,554, 0,558, 0,562, 0,570 und **0,577,**

von denen das Mittel: **0,542** ist.

Die Cylinderverkohlung auf der Dresdner Pulvermühle und ihre Produkte.

Drei Cylinder von Schwarzblech, im Lichten 7′ lang $2^1/_2$″ weit, sind, liegend und nur an ihren Enden aufruhend, dergestalt in einem Ofen eingemauert, dass sich unter jedem Cylinder ein abgesonderter Rost zur Feuerung befindet, deren Flamme um den Cylinder herumschlagen kann. Oben angebrachte Windpfeifen dienen zur Ableitung des Rauches. An der untern Seite jedes Cylinders ist zum Schutze gegen die Flamme ein Blechmantel befestigt, der 1″ von demselben absteht; der Zwischenraum zwischen beiden ist mit einer Mischung aus Kohlengestübbe und Thon ausgefüllt. Vorn kann jeder Cylinder durch 2 Deckel verschlossen werden, die 1′ Abstand von einander haben.

Auf der Hinterseite ist jeder Cylinder mit einem Deckel fest verschlossen, von dessen Mitte aus ein Abzugscanal die Dämpfe in einen Verdichtungsapparat führt. Man trägt in den Cylinder Stäbe von Faulbaumholz ein, welche nur so lang sind, dass sie weder den Vorder- noch den Hinterdeckel berühren, wobei man Sorge trägt, dass im Cylinder an der obern Seite ein kleiner Raum für die freie Gasentwicklung bleibt. Hierauf verschliesst man den Cylinder an der vordern Seite durch die 2 Deckel und verschmiert dieselben mit feuerfestem Kitt, worauf die Verkohlung beginnen kann. Das Feuerungsmaterial sind klein gepochte Steinkohlen. Man steigert die Temperatur sehr allmählich und heizt so lange, bis Theer und Holzessig ziemlich aufhören zu fliessen, die abziehenden Gase von weisser Farbe sind und mit weisser Farbe brennen. Dies tritt nach 6 bis 7 Stunden, vom Beginn der Verkohlung an gerechnet, ein; man entfernt dann das Feuer vom Roste, schliesst die Zugöffnungen und lässt die Kohle je nach Maassgabe der Witterung noch 16 bis 24 Stunden im Cylinder, worauf sie gänzlich abgekühlt ist. Hierauf öffnet man den Cylinder an der Vorderseite und breitet die Kohlen 24 bis 36 Stunden lang in dünnen Schichten auf hölzernen Tafeln aus, welche den Sonnenstrahlen nicht ausgesetzt sind, entfernt die ästigen und unvollkommen verkohlten Stücken (Bränder), so wie die mit Glanzruss behafteten als untauglich zur Pulverfabrikation. Bei heisser Witterung bringt man sie dann erst einige Tage in offenen kupfernen Kesseln und dann in offenen Fässern unter, die erst nach 4 bis 6 Wochen zugespündet werden. Einige Monate nach der Aufbewahrung erfolgt der Verbrauch der Kohlen.

Man gewinnt in der Dresdner Pulvermühle Theer und Holzessig als Nebenprodukte, von welchen letzterer verwerthet wird, die abziehenden Gase benutzt man nicht, sondern lässt sie in den Rauchfang gehen.

den Cylindern entnommene Kohle bildet lange ige, feste, glatte Stücke von dunkler Schiefer- mit vielen Querrissen versehen, aber ohne Längs-

risse, bricht, ohne zu splittern und zeigt auf dem Bruche noch deutlich das Fasergewebe des Holzes, ist leicht zerreiblich und giebt auf blauem Papier einen dunkel schwarzbraunen Strich, sie brennt ruhig und ohne Rauch mit einem sehr kleinen blauen oder gelblichen Flämmchen.

Im Jahre 1854 schwankte bei 15 Verkohlungen der Ertrag an Kohle von 26,429 p. C. bis zu 28,467 p. C. vom Gewicht des lufttrocknen 11,57 p. C. Feuchtigkeit enthaltenden Faulbaumholzes, der Durchschnittswerth bei genannten 15 Verkohlungen betrug 27,4 p. C. Diese Faulbaumkohlen nehmen (in grossen Stücken) vom Augenblicke an, wo sie aus dem Cylinder herausgenommen werden, Gase aus der Luft auf; die dadurch bedingte Gewichtszunahme ist je nach der Witterung nach 2 bis 4 Tagen beendigt und es nehmen 100 Gew.-Theile Faulbaumkohlen bei sehr trockner Witterung 7,5, bei sehr feuchter Witterung 10 Gewichts-Theile Gase in ihre Poren auf.

Beim Trocknen bei 150° C. erleiden die Faulbaumkohlen einen Gewichtsverlust, welcher kleiner ist, als die Gewichtszunahme, die sie beim Liegen an der Luft erlitten hatten. Kohle, welche bei sehr trockner Luft aufbewahrt worden war und wovon 100 Gew.-Th. aus 93,02 p. C. frischer Kohle und 6,98 p. C. an der Luft aufgenommenen Gasen bestanden, verloren beim Trocknen im trocknen Luftstrome (angewendet 0,6 Grm. bis 2 Grm.) von 150° C.:

	6,06 p. C.
	4,37 „
	3,04 „
	3,18 „
im Mittel:	4,16 p. C.

Die trocknende Luft gab, nachdem sie sich beim Ueberleiten über die auf 150° C. erhitzte Kohle mit deren innehabender Feuchtigkeit beladen hatte, an ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr der Reihe nach:

6,86
5,33
3,64
3,55

im Mittel: 4,85 p. C. Wasser ab.

Man sieht hieraus, dass in trockner Luft aufbewahrte Faulbaumcylinderkohle 4,85 p. C. Wasser enthält; da ihr Gehalt an Gasen im Ganzen jedoch 6,98 p. C. beträgt, so sind noch 6,98 — 4,85 = 2,11 p. C. andere Gasarten in ihren Poren, die ich wegen der starken Adhäsion des Sauerstoff an die Kohle für Sauerstoff halte. Wäre beim Trocknen im trocknen Luftstrome nur das Wasser fortgegangen, so würden die Kohlen im Durchschnitt einen Gewichtsverlust von 4,85 p. C. erlitten haben, da derselbe jedoch nur 4,16 p. C. betrug, so haben die Kohlen aus der trocknenden Luft wahrscheinlich 4,85 — 4,16 = 0,69 p. C. Sauerstoff aufgenommen. Man sieht hieraus, dass bei 150° C. getrocknete Kohlen nicht identisch mit frischen, so eben dem Cylinder entnommenen Kohlen sind, da dem Obigen zufolge bei 93,02 Gew.-Th. frischer Kohle nach dem Trocknen bei 150° C. noch 6,98 — 4,16 = 2,82 Gew.-Theile Gase (wahrscheinlich Sauerstoff) bleiben. Diese lassen sich selbst durch Erhitzung der Kohle bis 270° C. nicht austreiben, wovon ich mich durch 2 Versuche überzeugte.

Die von mir analysirten Faulbaumcylinderkohlen waren nicht frisch, sie hatten sich mit Gasen an der Luft bereits gesättigt. Die Elementaranalyse nahm ich an 0,26 Grm. bis 0,4 Grm. bei 150° C. getrockneter Kohlen in kleinen Stücken im Liebig'schen Verbrennungsapparate vor; die Aschenbestimmung geschah bei möglichst niederer Temperatur im Silbertigel (verwendet: 2,1 bis 4,3 Grm. bei 150° getrockneter Kohlen in kleinen Stücken). Die Ergebnisse meiner Analysen gelten unmittelbar nur für an der Luft mit Gasen gesättigte und hierauf bei 150° C. getrocknete Kohlen, da die Zusammensetzung dieser und diejenige frischer Kohlen nur wenig differirt, habe ich meine Ergebnisse direct auf die Zusammensetzung frischer Kohlen bezogen.

Die Feuerung unter den Verkohlungscylindern pflegt an bei verschiedenen Verkohlungsprocessen genau leichmässig zu besorgen. Ich glaubte deshalb, die mittre Zusammensetzung der von verschiedenen Verkohngsprocessen herrührenden Kohlen als nahezu gleich nehmen zu müssen; die grösste Sorgfalt würde jedoch icht im Stande sein, zu verhüten, dass die von verschiedenen Stellen eines und desselben Verkohlungscylinders errührenden Kohlen ungleichmässige Zusammensetzung aben. Um dies zu prüfen, analysirte ich Kohlen:

a) von vorn und oben im Cylinder (Hitze gering).

b) aus der Mitte des Cylinders.

c) von unten und hinten im Cylinder (Hitze am ärksten).

Die Kohlen b. und c. waren härter, dichter, klingender, s die Kohlen a. Die Kohlen rührten von einer Verohlung her, bei welcher der Ertrag 26,4 p. C. vom Geicht des lufttrocknen (11,57 p. C. Wasser enthaltenden) olzes betragen hatte.

Meine Analysen ergaben Folgendes:

Ort, woher die Kohlen entnommen.	Zusammensetzung. Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Asche.	Mittlere Zusammensetzung.		Gesammtmittel:
Kohlen von vorn und oben im Verkohlungscylinder, Verkohlungstemperatur gering.	83,88	3,24	11,56	1,33	81,94	Kohlenstoff	87,96 Kohlenst.
	85,36	3,82	9,21	1,61	3,27	Wasserstoff	2,64 Wasserst.
	83,43	3,30	11,80	1,47	13,41	Sauerstoff	7,82 Sauerst.
	79,22	3,29	16,24	1,25	1,38	Asche	1,58 Asche.
	77,83	2,71	18,21	1,55			
Kohle aus der Mitte des Cylinders.	90,39	2,51	5,49	1,61	90,74	Kohlenstoff	
	91,08	2,69	4,58	1,65	2,60	Wasserstoff	
					5,03	Sauerstoff	
					1,63	Asche	
Kohle von hinten und unten im Cylinder, Verkohlungstemperatur am stärksten.	90,27	2,18	6,14	1,41	91,20	Kohlenstoff	
	91,10	1,97	5,06	1,87	2,06	Wasserstoff	
	92,24	2,03	3,85	1,88	5,02	Sauerstoff	
					1,72	Asche	

Die Tabelle zeigt, dass die von einem Brande herührenden Kohlen sehr ungleichmässig zusammengesetzt ıd, sie enthalten z. B. 77,83 bis 92,24 p. C. Kohlenstoff.

Die ungleiche Zusammensetzung der von einem Brande ırrührenden Kohlen übt übrigens auf die Beschaffenheit s Schiesspulvers, zu welchem man sie verwendet, keinen ıchtheiligen Einfluss aus. Man mengt nämlich die Kohlen ın verschiedenen Stellen des Cylinders gut unter einıder und führt dadurch in das Schiesspulver eine Kohle ın immer gleicher mittlerer Zusammensetzung ein.

Aus früher Erwähntem geht hervor, dass völlig trocks Faulbaumholz 0,57 p. C. Asche enthält und dass das fttrockne Holz von 11,57 p. C. Feuchtigkeitsgehalt 26,4 C. Cylinderkohle giebt. Der Aschengehalt derselben uss hiernach (wenn kein Aschenverlust bei der Verkohng stattfindet) betragen:

$$0{,}57 \cdot \frac{100-11{,}57}{100} \cdot \frac{100}{26{,}4} = 1{,}93 \text{ p. C.}$$

Die Tabelle über die Zusammensetzung der Cylinderhlen giebt den mittleren Aschengehalt zu 1,58 p. C. an, oraus hervorgeht, dass bei der Verkohlung ein Theil r Asche mit den Destillationsprodukten fortgerissen wird.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts wurden Kohlen rwendet, die im Jahre 1854 dargestellt worden waren ıd bereits den Maximumzustand von Gewichtszunahme ırch Gasaufsaugung aus der Luft erreicht hatten. Die ethode war die nämliche, als die zur Bestimmung des ec. Gewichts der Hölzer angewendete. Die Einsenkungsrsuche von 7,4 bis 10,7 Grm. Kohle (im ungetrockneten ıstande) ergaben folgende Werthe für das spec. Gew.:

0,226
0,240
0,206 } im Mittel: 0,230.
0,260
0,220

Da 100 Gew.-Theile dieser Kohlen 4,85 p. C. Wasser ıthalten, so ist das spec. Gewicht der völlig trocknen

360°
352°
342°
320°
325°

im Mittel: 340° C.

Bei der Darstellung von Erlenkohle in Cylindern verhrt man ähnlich, wie bei der Darstellung von Faulbaumhle und gewinnt aus lufttrocknem Erlenholz von 11,7 C. Feuchtigkeitsgehalt durchschnittlich 26,2 p. C. Kohle. sehr trockner Witterung nehmen 100 Gew.-Th. dieser ohlen 6,25 Gew.-Th. Gase auf (wie viel in feuchter Witrung — wurde nicht ermittelt). Die Bestimmung des ec. Gew. der an trockner Luft aufbewahrten Erlenkohlen ch derselben Methode, welche bei Holz angewendet rde, ergab folgende Werthe für dasselbe:

0,244, 0,276, 0,276, 0,291, 0,298, 0,327, 0,343, 0,351, 0,354, 0,396,

aus welchem das Mittel: 0,315 ist.

Den Wassergehalt von Erlenkohle fand ich immer was geringer, als den von Faulbaumkohle; nehme ich nselben bei der Berechnung des spec. Gewichts trockner lenkohlen zu 4 p. C. an, so erhalte ich für dasselbe n Werth:

$$\frac{100 - 4}{100} \times 0{,}315 = 0{,}302.$$

Da 100 Gew.-Th. Erlenholz (Wassergehalt 11,7 p. C.) ,2 p. C. Kohle (spec. Gew. 0,302) geben, so erhält man s 100 Vol. Erlenholz:

$$26{,}2 \cdot \frac{0{,}542}{0{,}302} = 47 \text{ Vol. Kohle.}$$

Von Erlencylinderkohle habe ich nur 3 Elementaranasen gemacht, eine zu geringe Zahl, als dass sich hiers ein Schluss ziehen liesse, weshalb sie auch hier nicht geführt werden. Ich habe jedoch eine Reihe von Aschenstimmungen im Silbertiegel gemacht, wobei ich 1,6 bis Grm. bei 150° C. getrockneter Kohle in kleinen Stücken

verbrannte. Ich erhielt aus 100 Gew.-Th. vollkommen trockner Kohle folgende Mengen Asche:

1,28, 1,10, 1,26, 1,21, 0,95, 1,02, 1,31, 1,38 und 0,65 Gew.-Theile.

Rechne ich hierzu noch den Werth 1,23 p. C., den die Artillerieschüler Portius I. und Köhler ermittelten, so ergiebt sich als mittlerer Aschengehalt für Cylindererlenkohle 1,145 p. C. Da Faulbaumkohle 1,58 p. C. Asche enthält, so ergiebt sich hieraus das unerwartete Resultat, dass Faulbaumkohle aschenreicher ist, als Erlenkohle (die Artillerieschriftsteller führen gewöhnlich als besonderen Vorzug für Faulbaumholz an, dass es das aschenärmste Holz sei).

Die Entzündungstemperatur von Erlenholzkohle, im Apparat Fig. 1. ermittelt, ergab folgende Werthe:

360°*
360°*
360°*
346°
333°

Mittel: 352° C.

*Die Temperatur wurde hierbei nicht durch das Quecksilberthermometer bestimmt, das Probirröhrchen war bei genannten 3 Versuchen in ein Bad kochenden Quecksilbers getaucht worden, nachdem sich bei 355° C. im Metallbade die Kohle noch nicht entzündet hatte.

Darstellung schwarzer Kohlen durch überhitzten Dampf und Eigenschaften derselben.

Der Dampfverkohlungsapparat.

Der Dampfverkohlungsapparat, welcher zu meinen Versuchen diente, wurde mit gütiger Erlaubniss des Directors der K. Artillerieschule, Herrn Hauptmanns Freyberg, auf Kosten des Unterrichtsfonds genannter Schule angeschafft. Die Haupttheile des Apparates sind:

A ein cylindrischer Dampfkessel von Kupfer (Durchmesser im Lichten 20″, fasst 40 Dresdn. Kannen Wasser).

Er ist mit Sicherheitsventil, Füllloch und Dampfabzugsrohr von $^1/_8$'' im Lichten versehen. In dem Dampfkessel werden Dämpfe gewöhnlicher Spannung entwickelt, welche durch das Dampfabzugsrohr in ein mit glühenden Kohlen umgebenes Schlangenrohr geführt werden.

B. Das kupferne Schlangenrohr mit Ofen (Tab. I. B. Fig. 2.). In der Abbildung ist der Grundriss und Aufriss davon angegeben, im Aufriss jedoch die vordere Hälfte des Ofens weggelassen worden. Der Ofen ist aus starkem Eisenblech, der Raum zwischen Ofenwand und Schlangenrohr und der innere Raum des spiralförmig gewundenen Schlangenrohrs dienen zur Aufnahme von Holzkohlen, die von oben hereingeworfen werden, der Zug wird durch die Stellung von Schiebern regulirt, welche in die Oeffnungen ♦ am Rande des Aschenraumes beliebig weit eingeschoben werden können. Der Dampf aus dem Dampfzuleitungsrohr tritt bei *a* unten in das glühende Schlangenrohr ein, durchläuft dessen Windungen, nimmt dabei von den glühenden Wänden des Schlangenrohres Wärme auf, verlässt das Schlangenrohr oben bei *b* und tritt hierauf in das Rohr *z* ein, welches ihn in den Verkohlungscylinder führt. Auf das horizontale Rohr *z* ist eine verticale Kupferröhre *t* aufgelöthet, in welche vermittelst durchbohrten Korkes ein Quecksilberthermometer eingesetzt oder ein Metallthermometer eingeschraubt werden kann; man beobachtet an diesen die Temperatur der aus dem Schlangenrohr austretenden Dämpfe.

C. Der Verkohlungscylinder (C. Fig. 2., in Grundriss und Verticaldurchschnitt abgebildet). Er besteht aus einem äussersten Hüllcylinder von Eisenblech *e*, so wie ditto Deckel *d*, dessen innerer in der Figur grobpunktirter Theil mit schlechtleitendem Material (Bimssteinstücken) ausgefüllt ist. Im Innern des Cylinders *e* befindet sich ein System concentrischer Cylinder *f*, *g*, *h*, *i*, in deren innersten *i* sich das zu verkohlende Holz befindet. Der in der Figur grobpunktirte Zwischenraum zwischen *e* und dem Cylindersystem *f*, *g*, *h*, *i* ist ebenfalls zum Schutz gegen Abkühlung mit Bimssteinstücken gefüllt. Der aus *z* ausströmende Dampf gelangt in ein angeschobenes, mit Sieblöchern

versehenes Rohr z'. Zwischen z' und dem Mantel von i liegt das Holz, der aus den Sieblöchern von z' ausströmende Dampf durchdringt das Holz und geht hierauf in Richtung der in der Figur befindlichen Pfeile, den Cylinder i vor Abkühlung schützend, durch die Zwischenräume der Cylinder i, h, g, f und strömt dann in das Abzugsrohr z''.

D. Aus dem Rohr z'' strömt der Dampf in einen Liebig'schen Kühlapparat, dessen inneres Rohr von Kupfer und dessen äussere Hülle von Zink ist. Dieser Kühlapparat ist in Fig. 2. weggelassen.

Um den Apparat zu entleeren, zieht man den Deckel d ab, schraubt hierauf den Deckel d' ab, zieht den Deckel d'' vom Cylinder h weg und zieht den innern Cylinder i mit dem an denselben angelötheten Rohre z' heraus. Die Entleerung des herausgenommenen Cylinders i findet statt, nachdem der Deckel d''' von demselben entfernt worden ist. Beim Füllen verfährt man in umgekehrter Ordnung.

Regulirung der Temperatur der in den Verkohlungscylinder einströmenden Dämpfe. Vom Dampfkessel A führt ein Rohr die Dämpfe nach dem Schlangenrohr B, welches in dasselbe bei a (Fig. 2.) einmündet, jedoch in Fig. 2. weggelassen ist. An diesem Dampfzuleitungsrohr brachte ich nach Violette's Angabe einen Hahn (einfach und zwar rechtwinklig gegen seine Axe gebohrt) an. Violette hat durch die Feuerung des Schlangenrohrs und durch einen solchen Hahn die Temperatur der Dämpfe bei seinem kleinen Dampfverkohlungsapparat regulirt. Mir wollte die Temperaturregulirung durch diesen Hahn nicht gelingen, die Temperatur der Dämpfe blieb dieselbe, ich mochte den Hahn viel oder wenig öffnen. Ich liess später an der Stelle genannten Hahnes einen Hahn mit doppelter Bohrung anbringen, welcher gestattet, einen Theil des Dampfes ins Freie, den andern Theil durch den Apparat hindurchgehen zu lassen. Da jedoch die Verkohlungszeit verlängert wurde, wenn ich dieses Temperaturregulirungsmittel oft anwendete, habe ich für gewöhnlich die Temperatur nur durch Zulegen und Wegnehmen glühender Kohlen aus dem Schlangenofen B regulirt, wobei sich allerdings Schwankungen von 5^0 nicht vermeiden liessen.

Thermometer zur Messung der Temperatur der Dämpfe. Sollten die Dämpfe eine Temperatur von höchstens 350° C. besitzen, so steckte ich ein Quecksilberthermometer mittelst durchbohrten Korkes in die Röhre *t* Fig. 2. Dasselbe war bei der Anfertigung absichtlich nicht ganz luftleer gemacht worden, weil ich gefunden hatte, dass in völlig luftleeren Thermometern bei 300° C. das Quecksilber durch die Tension seiner eigenen Dämpfe oft plötzlich bis in die Spitze der Röhre getrieben wurde. Zur Messung von Temperaturen über 350° C. wendete ich ein Metallthermometer folgender Construction an: Zwei übereinandergelegte Lamellen, die eine von Stahl, die andere von Messing, waren, indem sie der ganzen Länge nach gelöthet wurden, zu einem einzigen Streifen vereinigt. Dieser Streifen wurde schraubenförmig gewunden, das eine Ende an dem Boden eines kleinen cylindrischen Gehäuses angelöthet, das andere Ende an ein Hebel- und Räderwerk befestigt, welches die Ausdehnung des Streifens bei der Erwärmung vergrössert durch Umdrehung eines Zeigers auf einem Zifferblatte darstellte. Durch Vergleichung dieses Apparates mit einem Quecksilberthermometer fand ich, dass die Ausdehnung des Streifens zwischen 0° und 350° C. vollkommen gleichmässig ausfalle. Ich benutzte bei meinen Versuchen das Thermometer bis 440° C., indem ich voraussetzte, dass auch zwischen 350° C. bis 440° C. die Ausdehnung vollkommen regelmässig sei.

Das Material zum Apparate. Der Apparat, den Violette zu Dampfverkohlungsversuchen im Kleinen benutzte, ist von Kupfer; der grosse in Esquerdes aufgestellte jedoch von Eisen. Ich fand, dass man auch dann das Schlangenrohr und den Verkohlungscylinder von Eisen machen lassen darf, wenn man im Apparate schwarze Kohle darzustellen beabsichtigt. Bei zwei Verkohlungsversuchen, bei welchen ich zwar mein gewöhnliches kupfernes Schlangenrohr, jedoch einen Verkohlungscylinder von Schwarzblech anwendete und schwarze Kohle durch Dämpfe von 410° C. darstellte, wurde der Verkohlungscylinder nicht im Geringsten oxydirt, obwohl er den Dämpfen von 410° C. im Ganzen 5 Stunden ausgesetzt gewesen war. Es ist nun hiernach

einleuchtend, dass man eiserne Schlangenröhren anwenden darf, wenn man dieselben nicht so weit erhitzt, dass die Innenfläche eine Temperatur annimmt, bei welcher dieselbe durch die hindurchgehenden Dämpfe oxydirt wird. Diese Temperatur liegt aber, wie ich mich durch einen dritten Versuch überzeugte, über 440° C., jedoch noch unter der starken Rothglühhitze, wie mir ein vierter Versuch lehrte, bei welchem Wasserdämpfe, die durch einen stark rothglühenden Flintenlauf geleitet wurden, dessen Innenfläche stark corrodirten. Den oben ausgesprochenen Erfahrungen zufolge glaube ich, dass man Behufs der Darstellung schwarzer Kohle durch überhitzten Dampf eiserne Schlangenröhre anwenden darf; man würde jedoch hierbei die Vorsicht gebrauchen müssen, die Schlangenröhre nicht bis zur starken Rothglühhitze zu erwärmen. Man ist dann jedenfalls genöthigt, dergleichen eiserne Röhre länger zu machen, als kupferne, welche starke Rothglühhitze recht gut aushalten.

Kupferne Schlangenröhre sind in der erforderlichen Weite nur gelöthet zu erhalten und deshalb wohl einer sehr langen Dauer nicht fähig. Schon Dämpfe von 350° C. greifen das Schlagloth an und führen eine beträchtliche Menge von Zink in Form von Zinkoxyd von demselben fort. Jedoch sind sie, wenn sie sonst gut gearbeitet sind, deswegen nicht zu leicht zerstörbar und zu Apparaten im Kleinen recht tauglich. Dies zeigt das von Hrn. Kupferschmied Däweritz in Dresden für die K. Artillerieschule zu meinen Versuchen angefertigte Schlangenrohr, bei welchem die Löthnäthe gefalzt sind und zu welchem das härteste Schlagloth verwendet wurde. Dieses Rohr hat im Ganzen bereits gegen 70 Stunden im glühenden Zustande der Einwirkung der Dämpfe widerstanden und befindet sich danach noch in sehr gutem Stande.

Verfahren zur Erzeugung von Kohle im Dampfverkohlungsapparat (siehe Fig. 2). Nachdem der innerste Cylinder *i* mit Holz gefüllt und in den Verkohlungsapparat eingesetzt war, schloss ich die Ausgänge des Apparates durch die Deckel *d''*, *d'*, *d*. Hierauf liess ich Dampf von 100° C. in den Apparat ein, worauf ich die Schlange sofort mit so

viel glühenden und frischen Holzkohlen umgab, dass die Temperatur der aus derselben austretenden Dämpfe in einer halben Stunde von 100° bis 280° C. stieg. Sobald Dämpfe von 280° C. durch das Holz hindurchgehen, begannen Theer und Holzessig mit dem aus dem Liebig'schen Kühlapparate ausfliessenden Verdichtungswasser zu erscheinen. Die Temperatur der Dämpfe wurde nun von 280° C. bis zur eigentlichen Verkohlungstemperatur (350° C. und höher) in $^3/_4$ bis 1 Stunde gesteigert; ich sorgte hierauf dafür, dass die Dämpfe von der eigentlichen Verkohlungstemperatur $2^1/_2$ Stunde lang durch das Holz hindurchgingen, worauf der Dampf abgesperrt werden konnte, da Theer und Holzessig dem Verdichtungswasser nicht mehr beigemengt waren. Nach erfolgter Absperrung des Dampfes wurde der Kohleninhalt des Cylinders *i* in einen Erstickungscylinder entleert, dessen Aussenfläche durch Umgebung mit oft gewechseltem kalten Sande abgekühlt wurde. Die erkalteten Kohlen wurden hierauf gewogen.

Anm. Wie die Operation gelingt, wenn man die Temperatur des Dampfes von 100° C. bis zur Verkohlungstemperatur schneller, als ich angegeben, bringt, habe ich nicht versucht. Jedoch fand ich, dass, wenn man die Temperatur der das Holz durchströmenden Dämpfe langsamer, als ich that, bis zur Verkohlungstemperatur erhitzt, der Dampf von der Verkohlungstemperatur viel länger, als $2^1/_2$ Stunde auf das Holz einwirken muss, um die Verkohlung vollständig zu beendigen. Wahrscheinlich bildet sich bei letzterem Verfahren erst Rothkohle, die durch den Dampf schwerer in schwarze Kohle übergeführt wird; während bei meinem wirklich ausgeführten Verfahren das Holz nur ausgetrocknet und dann leichter durch den Dampf in schwarze Kohle verwandelt wird.

In dem beschriebenen Dampfverkohlungsapparat stellte ich schwarze Faulbaumkohle durch Dampf von 350° C. und höherer Temperatur dar und untersuchte deren Eigenschaften. Erlenkohle und Fichtenkohle habe ich auch in demselben gemacht, ohne jedoch die Zusammensetzung etc. derselben auszumitteln. Die bei meinen Versuchen erhaltenen flüssigen Destillationsprodukte unterwarf ich keiner

Untersuchung. Schliesslich glaube ich noch anführen zu müssen, dass ich bei keinem meiner Versuche durch irgend einen Umstand aufmerksam gemacht worden bin, dass bei der Dampfverkohlung der überhitzte Dampf als chemisches Agens auf das Holz einwirke; ich glaube, dass man ihn nur als Wärmeträger zu betrachten hat.

Eigenschaften der schwarzen Kohle, welche aus Faulbaumholz durch Dampf von 350° C. dargestellt worden ist.

Diese Kohle zeichnet sich durch ihre Weichheit, Zerreiblichkeit und dadurch vor der Cylinderkohle von der Dresdner Pulvermühle aus, dass keine Spur von Glanzruss an derselben sich vorfindet. Ich erhielt aus 24 Loth lufttrocknem Faulbaumholz (Wassergehalt 11,57 p. C.) ein Mal $7^1/_4$ Loth = 30,2 p. C., das andere Mal $7^5/_{16}$ Loth = 30,4 p. C., im Mittel 30,3 p. C. Faulbaumkohle.

Nachdem diese Kohlen in offenen Gefässen in bisweilen geheizten Zimmern so lange aufbewahrt worden waren, bis keine weitere Gewichtszunahme bei denselben mehr stattfand, wurden sie auf ihren Feuchtigkeitsgehalt untersucht. 1,5 bis 2 Grm. derselben wurden in einem Trockenröhrchen auf 150° C. erhitzt und dann ein Strom trockner Luft über dieselben geleitet. Der von den Kohlen abziehende Luftstrom wurde durch ein Chlorcalciumrohr geleitet, an dessen Inhalt er die den Kohlen entnommene Feuchtigkeit abgab. Der Gewichtsverlust der Kohlen im Trockenröhrchen betrug auch bei diesen Kohlen weniger, als das Gewicht des an das Chlorcalciumrohr abgegebenen Wassers. Folgende kleine Tabelle enthält die Ergebnisse der von mir angestellten Wasserbestimmungsversuche:

Gewichtsverlust der Kohle im Trockenröhrchen in Procenten.		Gewichtsmenge des an das Chlorcalcium abgegebenen Wassers in Procenten.	
5,97 6,04 5,73	Mittel: 5,91	7,12 7,05 6,52	Mittel: 6,89

Also auch bei diesen Kohlen wird beim Trocknen bei 150° C. zwar das Wasser abgegeben, jedoch gleichzeitig ein Theil der trocknenden Luft absorbirt.

Das spec. Gewicht dieser Kohlen wurde, wie bei den Cylinderkohlen, durch einen Verdrängungsversuch gefunden. Bei 4 Verdrängungsversuchen, wobei jedesmal circa 5 Grm. ungetrocknete Kohlen verwendet wurden, erhielt ich folgende Werthe:

	0,249
	0,255
	0,287
	0,287
Mittel:	0,269

Aus dem Mittelwerthe 0,269 geht unter der Annahme, dass bei Aufnahme von Feuchtigkeit die Kohlen eine Volumänderung nicht erleiden und mit Zugrundelegung des mittleren Feuchtigkeitsgehaltes von 6,89 p. C. für das spec. Gewicht der trocknen Kohlen die Zahl:

$$\frac{100-6{,}89}{100} \times 0{,}269 = 0{,}250$$

hervor.

Da der Gewichtsertrag an Kohle 30,3 p. C., das spec. Gewicht des lufttrocknen Faulbaumholzes 0,489, das der erhaltenen Kohle 0,25 ist, so beträgt der Volumertrag:

$$30{,}3 \cdot \frac{0{,}489}{0{,}25} = 59{,}27 \text{ p. C.}$$

Zu den Elementaranalysen und Aschenbestimmungen wurden Kohlen verwendet, die sich bereits mit Feuchtigkeit gesättigt hatten, vor dem Abwiegen aber bei 150° C. getrocknet worden waren. Da diese Kohlen beim Trocknen im Mittel 6,89 p. C. Feuchtigkeit abgeben, an Gewicht jedoch nur 5,91 p. C. verlieren, so haben sie aus der trocknenden Luft $6{,}89 - 5{,}91 = 0{,}98$ p. C. Sauerstoff aufgenommen. Die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung der getrockneten Kohlen weicht daher etwas, aber nur um Weniges, von der frischer Kohlen ab, so dass ich die Zusammensetzung der bei 150° C. getrockneten und diejenige von frischen Kohlen immer als identisch betrachtet habe. Die Elementaranalysen sind mit circa 0,3 Grm., die Aschenbestimmungen an 6 bis 8 Grm. ausgeführt worden; es ergab sich hierbei:

Zusammensetzung der Kohle

vom 1. Versuch.	vom 2. Versuch.
76,00 Kst.	75,06 Kst.
3,91 Wst.	4,09 Wst.
18,58 Sst.	19,51 Sst.
1,51 Asche	1,34 Asche

Ich hatte den Aschengehalt der Kohle vom 1. Versuch bei zwei Bestimmungen zu 1,51 und 1,52 p. C., den der Kohle vom 2. Versuch zu 1,31 und 1,37 p. C. gefunden. Die Artillerieschüler Köhler und Groh fanden bei einem Gemisch der Kohlen vom 1. und 2. Versuch zu gleichen Gewichtstheilen einen Aschengehalt von 1,468 und 1,426 p. C. Aus diesen 6 Aschenbestimmungen ergiebt sich für die bei 350° C. dargestellte Dampfkohle ein mittlerer Aschengehalt von 1,435 p. C.

Die Entzündungstemperatur wurde bei 5 Versuchen gefunden wie folgt:

	340°
	335°
	325°
	325°
	300°
Mittel:	325° C.

Eigenschaften der schwarzen Kohlen, welche durch Dampf von 350° C. aus Erlenholz dargestellt wurden.

Aus 100 Gew.-Th. lufttrocknem Erlenholz (Wassergehalt 11,7 p. C.) erhielt ich beim 1. Versuch 29,7 p. C., beim 2. Versuch 30,3 p. C., im Mittel 30 p. C. Kohle. Das spec. Gewicht dieser Kohlen, nachdem sie sich an der Luft mit Feuchtigkeit gesättigt hatten, fand ich bei 4 Versuchen:

0,367, 0,427, 0,368. 0,356; im Mittel: 0,379.

Die bei 150° C. getrocknete Erlenkohle ergab bei 4 Aschenbestimmungen:

1,04, 1,08, 0,96, 0,96; im Mittel 1,01 p. C. Asche.

Die Entzündungstemperatur fand ich bei 5 Versuchen:

357°, 353°, 350°, 340°, 337°; im Mittel: 347° C.

ulbaumkohlen, bei höherer Temperatur als 350° C. dargestellt.

1. $23^{227}/_{240}$ Loth lufttrocknes Faulbaumholz (unge-
altene Aeste von 9 p. C. Feuchtigkeitsgehalt) gaben, als
: Wasserdämpfen von 410° C. ausgesetzt wurden, $6^{427}/_{480}$
th oder 28,8 p. C. schwarze Kohle. Die Zusammen-
tzung dieser Kohle war:

79,60 p. C. Kst.
3,82 „ Wst.
15,06 „ Sst.
1,52 „ Asche

Diese Kohlen wurden während des feuchten Wetters
April 1855 in einem Parterrelocale bei stets offenen
nstern aufbewahrt und erreichten dabei das Maximum
n Gewichtszunahme in 18 Tagen. 100 Gew.-Theile
sche Kohlen hatten in diesen 18 Tagen eine Gewichts-
rmehrung von 9,28 Gew.-Th. erlitten, woraus sich be-
chnen lässt, dass 100 Gew.-Th. mit Luftbestandtheilen
sättigter Kohlen 8,49 Gew.-Theile derselben enthielten.
n einen trocknen Luftstrom von 150° C. gaben diese
ohlen 7,77 p. C. Wasser ab; die Erfüllung zu 8,49 beträgt
49 — 7,77 = 0,72 p. C. Diese 0,72 p. C. sind andere aus
r Luft aufgenommene Gase, wahrscheinlich Sauerstoff.

2. $27^{3}/_{8}$ Loth lufttrocknes Faulbaumholz von 9 p. C.
assergehalt wurde durch Dampf verkohlt, dem ich die
chste Temperatur gegeben hatte, die die Construction
s Apparates zu ertheilen gestattete. Eines Defectes
egen konnte das Metallthermometer nicht in den Apparat
ngesetzt werden, weswegen ich die Dampftemperatur
cht genau angeben kann; ich schätze sie circa 440° C.
h erhielt $7^{37}/_{120}$ Loth oder 26,6 p. C. schwarze Kohle.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Kohle fand ich,
ie folgt:

84,99 Kstff.
3,30 Wstff.
10,12 Sstff.
1,59 Asche.
100,00

Nachdem diese Kohle 20 Tage lang eben so aufbe-
ahrt worden war, als diejenige vom vorigen Versuche,

hatte sie das Maximum der Gewichtszunahme erreicht. 100 Gew.-Th. derselben hatten 10,31 Gew.-Th. Gase aus der Luft absorbirt, so dass also 100 Gew.-Th. der mit Gasen gesättigten Kohlen 9,35 p. C. Gase enthalten mussten; die Wasserbestimmung ergab einen Wassergehalt von 6,29 p. C. Die Erfüllung von 3,06 p. C. zum Gesammtgehalt an Gasen von 9,35 p. C. bestand vermuthlich aus Sauerstoff.

3. Bei diesem Versuche, bei welchem das Metallthermometer ebenfalls nicht angewendet werden konnte, beabsichtigte ich, die gleichmässige Zusammensetzung der Kohlen zu prüfen, welche von der Eintrittsstelle des Dampfes in den Cylinder *i* und derjenigen, die von der Austrittsstelle des Dampfes aus dem Cylinder *i* entnommen waren. Ich erhielt folgende Resultate:

Zusammensetzung der Kohlen:

a) von der Eintrittsstelle.	b) von der Austrittsstelle.
82,95 Kstff.	82,91 Kstff.
3,10 Wstff.	3,26 Wstff.
12,28 Sstff.	11,98 Sstff.
1,67 Asche	1,85 Asche
100,00	100,00

100 Gew.-Th. dieser Kohlen zogen bei derselben Aufbewahrung, wie die der Kohlen der beiden vorigen Versuche 10,28 Gew.-Th. Gase aus der Luft an. 100 Gew.-Th. der mit Gasen gesättigten Kohlen enthielten demnach 9,32 p. C. Gase, unter denen, wie mir eine Wasserbestimmung zeigte, 6,68 p. C. Wasser enthalten waren.

Beantwortung der Frage, in welchen Fällen für die Fabrikation schwarzer Kohle das Dampfverkohlungsverfahren dem Cylinderverkohlungsverfahren vorzuziehen sei.

Die in den vorigen Abschnitten angegebenen Eigenschaften von Dampf- und Cylinderkohlen ergeben zu Gunsten der ersteren:

1) Dass die Dampfverkohlungsmethode eine vollkommen gleichmässig zusammengesetzte schwarze Kohle liefert, während die auf der Dresdner Pulvermühle darge-

stellten schwarzen Cylinderfaulbaumkohlen im Kohlenstoffgehalt schwanken.

2) Dass bei Anwendung von überhitztem Wasserdampf zur Darstellung schwarzer Kohle die flüchtigen Destillationsprodukte vollständig aus dem Apparate entfernt werden, so dass keine Spur von Theer oder Glanzruss in denselben mehr zu finden ist, während bei der Cylinderverkohlung selbst die ausgesuchten Stücke in den Rissflächen noch mit Glanzruss bedeckt sind.

Die ungleichmässige Zusammensetzung der Kohlen hat in Sachsen bis jetzt nicht Veranlassung gegeben, mit dem Cylinderverkohlungsverfahren unzufrieden zu werden. Die stärker gebrannten Kohlen aus den Verkohlungscylindern besitzen noch genug Entzündlichkeit und Verbrennlichkeit, um mit Vortheil zur Pulverfabrikation verwendet werden zu können; die am schwächsten gebrannten Kohlen sind immer noch schwarze Kohlen und liefern deshalb ein Pulver, welches nicht ungewöhnlich zerstörend auf die Geschützröhre einwirkt. Es geht demnach von dem für schwarze Kohle in Sachsen erhaltenen hohen Mittelertrag von 27,4 p. C. nichts ab, mit welcher Ertragshöhe man nur zufrieden sein kann und fordert dieselbe eher zur Beibehaltung als zur Abschaffung der Cylinderverkohlung auf.

In Frankreich ergab nach Violette's Angaben die Rothkohlenfabrikation in Cylindern einen Ertrag von 31,99 p. C. Kohle, der sich aber auf einen Reinertrag von 14,18 p. C. reducirte, da 17,81 p. C. der erhaltenen Kohlen als geringwerthig und unbrauchbar zur Pirschpulverfabrikation ausgeschieden werden mussten. Für die Rothkohleerzeugung musste demnach die Erfindung des Dampfverkohlungsverfahrens ein willkommenes Ereigniss sein, da es einen Reinertrag von 36,5 p. C. Kohle liefert. Die Fabrikation von schwarzer Kohle würde durch Einführung des Dampfverkohlungsverfahrens nicht an Ertragshöhe gewinnen, da man in Cylindern 27,4 p. C. schwarze Kohle (Dresdner Pulvermühle), durch Dampf aber 26,6 bis 30,3 p. C., im Mittel also ungefähr eben so viel, als in Cylindern erhält. Die ungleichmässige Zusammensetzung der Cylinderkohlen ist kein Grund, die Dampfverkohlung der

Cylinderverkohlung vorzuziehen, man konnte stets durch Mengung stark und schwach gebrannter Cylinderkohlen eine Kohle von immer gleicher mittlerer Zusammensetzung hervorbringen und man hat sich in Sachsen bis jetzt noch nicht über die ungleichmässige Wirkung des Schiesspulvers verschiedener Fabrikationszeit zu beklagen Ursache gehabt.

Es geht demnach aus dem in diesem Abschnitte Besprochenen hervor, dass weder der Ertrag noch die Eigenschaften von Dampf- und Cylinderkohlen auffordern, sich für die eine oder andere Art der Fabrikationsweise mit Bestimmtheit zu entscheiden und kann demnach eine solche Entscheidung nur von den Fabrikationskosten noch erwartet werden.

Die Anschaffungskosten eines Cylinder- und Dampfverkohlungsapparates von gleicher Produktionshöhe konnte ich nicht vergleichen, da ich unter allem, was über dergleichen Apparate bekannt geworden ist, keine vergleichsmässigen Vorlagen fand. Ueber die Produktionskosten lässt sich aber *a priori* das Urtheil fällen, dass dieselben für Herstellung derselben Menge schwarzer Kohlen bei Anwendung der Dampfverkohlung eben so gross sind, als bei Anwendung der Cylinderverkohlung, wenn man die freie und latente Wärme, welche die aus dem Apparate ausströmenden Dämpfe noch besitzen, nachdem sie auf das Holz eingewirkt haben, nutzbar machen kann. Es geht in diesem Falle also die grosse Menge latenter Wärme, die das Wasser im Dampfkessel und die grosse Menge freier Wärme, die der Dampf im Schlangenrohr aufnimmt, nicht verloren, man verbraucht davon nur den zur Verkohlung unbedingt nöthigen Antheil und erleidet einen kleinen Wärmeverlust durch die Feuerungen und durch Ausstrahlung von den Dampfleitungsröhren. Verkohlt man in Cylindern, so verbraucht man ebenfalls nur die zur Verkohlung unbedingt nöthige Wärme und erleidet einen kleinen Verlust durch die Feuerung. Die beiden genannten Fälle sind also so ziemlich identisch.

Wo man den Dämpfen, nachdem sie auf das Holz eingewirkt haben, den grossen Ueberschuss von Wärme, den dieselben noch besitzen, zu einer nützlichen Verwendung

nicht wieder entzieht, sondern dieselben unbenutzt ins Freie gehen lässt, werden die Produktionskosten für Dampfkohle viel beträchtlicher ausfallen, als für Cylinderkohlen, und es ist in diesem Falle die Cylinderverkohlungsmethode der Dampfverkohlungsmethode unbedingt *vorzuziehen*. Dass der entstehende Wärmeverlust sehr bedeutend ist, ergiebt sich aus Violette's Angaben über die Produktionskosten rother Kohle in Esquerdes. Man brauchte dort für die Produktion von 100 Kilogrm. Rothkohle zur Dampfkesselheizung für 6 Fr. 40 C. Steinkohlen, während man für 2 Fr. 50 C. Coaks zur Heizung des Schlangenrohres nöthig hatte. Bei Produktion von schwarzer Kohle würde man wahrscheinlich nicht mehr latente Wärme gebrauchen, als bei Rothkohleproduktion, daher würden bei Erzeugung von 100 Kilogrm. schwarzer Kohle, wenn man die überschüssige Wärme fortgehen lässt, wenigstens für 6 Fr. 40 C. Wärme verloren gehen. Da man in Esquerdes die Dämpfe bis 300° C. erhitzt, bei Schwarzkohleerzeugung sie aber bis 400° C. erhitzen muss, so würde man zu letzterem Zwecke zur Schlangenrohrheizung

$$\frac{400 - 100}{300 - 100} \times 2 \text{ Fr. } 50 \text{ C.} = 3 \text{ Fr. } 75 \text{ C.}$$

Wärme brauchen. Nimmt man an, dass die letztere an das Holz gerade wieder abgegeben wird, welches sich hierdurch in Kohle verwandelt, so kann man wohl sagen, dass bei Herstellung von 100 Kilogrm. schwarzer Kohle durch Dampf ein Wärmeverlust entsteht, welcher doppelt so gross ist, als die zur Verkohlung selbst gebrauchte Wärme, wenn man den Dampf nach der Einwirkung auf das Holz unbenutzt ins Freie gehen lässt. Dass das eben Behauptete auf vollkommene Richtigkeit keinen Anspruch machen kann, sondern nur im Range einer ungefähren Schätzung steht, ist leicht zu ersehen, jedoch dürfte sich dieselbe nicht zu sehr von der Wahrheit entfernen.

Hierbei ist übrigens noch nicht berücksichtigt worden, dass man bei der Cylinderverkohlung einen sehr concentrirten Holzessig erhält, welcher gut verwerthet werden kann, während die Verdichtung des Dampfes bei der

Dampfverkohlung einen sehr verdünnten, wahrscheinlich nicht verwerthbaren Holzessig liefern würde.

Recapitulation der Resultate.

Anm. Es sind hier einige Resultate, welche von rein wissenschaftlichem Interesse sind und mit dem Hauptzweck meiner Arbeit nicht in Verbindung stehen, besonders herausgehoben worden, was bei Beschreibung der Versuche nicht immer geschehen ist.

1) Zur Entscheidung der Frage: Ob man in einem speciellen Falle der Cylinder- oder Dampfverkohlungsmethode den Vorzug geben solle? lieferten meine Versuche folgenden Beitrag:

Durch Verkohlung mittelst überhitzter Wasserdämpfe erhält man nur denselben Ertrag an schwarzer Kohle, als bei Verkohlung in Cylindern. Die schwarze Dampfkohle, welche man bei ein und derselben Verkohlung erhält, ist vollkommen gleichmässig zusammengesetzt und man kann durch Dampf schwarze Kohle von jedem beliebigem für die Pulverfabrikation erforderlichen Verkohlungsgrade hervorbringen, während man in Cylindern (wenigstens nach meinen Erfahrungen) immer nur ein Gemisch starker und schwächer gebrannter Kohlen erhält. Letzterer Umstand wirkt indess nicht schädlich auf die Beschaffenheit des Pulvers ein, wenn man die zu selbigen zu verwendenden Kohlen so mischt, dass die mittlere Zusammensetzung der in das Pulver eingeführten Kohle zu jeder Fabrikationszeit annähernd dieselbe ist. Wenn man Holz durch überhitzte Dämpfe verkohlt, erhält man eine von Glanzruss vollkommen freie schwarze Kohle, während man in Cylindern Kohle erhält, welche immer mit etwas Glanzruss bedeckt sind; an Asche sind jedoch die Dampfkohlen nicht ärmer, als die Cylinderkohlen. Verdichtet man die abziehenden Dämpfe bei der Dampfverkohlung, so erhält man einen sehr dünnen, wahrscheinlich nicht verwerthbaren Holzessig, während der bei der Cylinderverkohlung erhaltene sehr concentrirt und gut verwerthbar ist. Die Anlagskosten eines Dampfverkohlungsapparates zur [illegible]ung schwarzer Kohle werden nicht zu beträchtlich

sein, da man nach meinen Versuchen das Schlangenrohr zur Erhitzung der Dämpfe aus Schmiedeeisen, die Verkohlungscylinder aus Schwarzblech machen lassen darf, ohne dass die Haltbarkeit des Apparates gefährdet wird. Die Produktionskosten für Dampfkohle sind denen für Cylinderkohle angenähert gleich, wenn man den Dämpfen, welche auf das Holz eingewirkt haben, die überschüssige Wärme zu einem nützlichen Zwecke wieder vollkommen entziehen kann; geschieht letzteres nicht, so sind die Produktionskosten von Dampfkohlen wahrscheinlich mehr, als doppelt so gross, als die von Cylinderkohlen.

2) Die mittlere Zusammensetzung des in Sachsen zur Darstellung von Pulverkohle verwendeten Faulbaumholzes beträgt (nach Abzug der Feuchtigkeit): 49,63 p. C. Kstff., 5,83 p. C. Wstff., 43,97 p. C. Sauerstoff, 0,57 p. C. Asche. Diese Zusammensetzung ist noch innerhalb der Grenzen enthalten, welche Petersen und Schödler (dies. Journ. Bd. VIII, S. 321) und Chevandier (Dingl. Bd. XCI, S. 374, Bd. XCII, S. 46, Bd. XCV, S. 367) für die Zusammensetzung der rohen, jedoch vollkommen ausgetrockneten Hölzer ermittelten. Die Genannten fanden z. B., dass die bei uns einheimischen Hölzer einen Kohlenstoffgehalt von 48,184 bis 51,75 p. C. und einen Wasserstoffgehalt von 6,36 bis 5,35 p. C. hatten. Violette fand (*Ann. d. chim. et de phys. t. XXXII*, p. 322) für trocknes Faulbaumholz die Zusammensetzung: 47,5105 Kstff., 6,1200 Wstff., 46,290 Sstff., 0,080 Asche. Die Differenz meiner Angabe von der Violette'schen — namentlich im Aschengehalt — scheint wohl von dem verschiedenen Standorte des von uns analysirten Faulbaumholzes herzurühren?

3) Das spec. Gewicht des lufttrocknen Faulbaumholzes (Wassergehalt 11,57 p. C.), welches bis jetzt noch nicht ermittelt worden war, schwankt nach meinen Versuchen zwischen 0,438 und 0,514 und beträgt im Mittel 0,489.

4) Das spec. Gew. von lufttrocknem Erlenholz (Wassergehalt 11,7 p. C.) schwankt nach meinen Untersuchungen zwischen 0,510 und 0,577 und beträgt im Mittel 0,542. Dies stimmt mit dem bisher über das spec. Gewicht des Erlenholzes Bekannten gut überein. Nach dem „Techn.

welche folgende ist: 76,644 Kstff., 4,136 Wstff., 18,4415 Bstff., 0,613 Asche.

9) Trocknet man schwarze, in Cylindern oder durch Dampf dargestellte Faulbaumkohlen in einem Strome trockner Luft bei 150° C. oder höherer Temperatur, so verlieren sie dabei das eingeschlossene Wasser, nehmen jedoch aus der trocknenden Luft circa $^3/_4$ p. C. Sauerstoff auf, den sie in ihren Poren verdichten. Vielleicht ist dies derselbe Fall beim Trocknen andrer poröser Substanzen, z. B. Holz.

LXXXII.

Ueber das Benzin im Steinkohlengas.

Von

Dr. **Rudolph Pitschke.**

Das von Jobard und Selligue vermittelst des bituminösen Mergelschiefer von Autun gewonnene Leuchtgas, so wie das in England nach dem White'schen Verfahren dargestellte *hydrocarbon gas* verdanken ihre Leuchtkraft den Dämpfen von flüchtigen und festen Kohlenwasserstoffen, die mit einem grossen Ueberschuss nicht leuchtender, grösstentheils aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bestehender Gase gemengt sind. Letztere werden durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohlen in einer eigenen Retorte dargestellt und dann in eine andere Retorte geführt, wo sie durch Aufnahme von kohlenstoffreichen Dämpfen leuchtend gemacht werden. Das direct aus Steinkohlen erhaltene Leuchtgas hingegen verdankt, nach der bisherigen Ansicht, seine Leuchtkraft grossentheils dem Gehalte an Elayl, obgleich man annimmt, dass die Dämpfe von condensirbaren Kohlenwasserstoffen nicht ohne Einfluss auf die Leuchtfähigkeit sind.

Zur Aufklärung dieses Punktes unternahm ich folgende Untersuchung.

Ich leitete Leuchtgas von der englischen Gesellschaft in Berlin mehrere Stunden nach der zur Bereitung des Chlor-Elayls vorgeschriebenen Weise mit Chlor zusammen. Ich erhielt nur eine unbedeutende Quantität Chlorelayl. Dass die geringe Quantität des erhaltenen Chlorelayls mit dem geringen Gehalte an Elayl im Leuchtgase in Verhältniss stand und nicht etwa durch störende Nebenumstände verringert war, davon überzeugte ich mich dadurch, dass, als ich dem Leuchtgase ein bestimmtes Volumen Elayl zugesetzt hatte und es nun mit Chlor in den Apparat leitete, eine entsprechend grössere Menge Chlorelayl sich bildete. Die Versuche wurden oft und zu verschiedenen Zeiten wiederholt; stets gelangte ich zu demselben Resultate.

Ich leitete darauf das Leuchtgas in wasserfreien Alkohol. Nachdem das Gas geraume Zeit den Alkohol durchstrichen hatte, wurde derselbe beim Versetzen mit Wasser milchicht trübe. Beim Verdunsten schieden sich Krystalle aus, welche sich durch die Untersuchung als Naphtalin zu erkennen gaben. Ich leitete darauf Leuchtgas durch rauchende Salpetersäure. Nach längerer Zeit bildete sich ein ölartiger Körper, welcher sich schon durch den bittermandelölartigen Geruch als Nitrobenzid charakterisirte. Durch Versetzen der Säure mit Wasser sowohl, als durch Destillation der vom Oel abgegossenen Flüssigkeit schied sich noch etwas Nitrobenzid ab. Ich schüttelte es mit Ammoniak, darauf mit Wasser. So gereinigt destillirt es fast vollständig bei 213° C. über. Das Destillat wurde darauf nochmals zur vollständigen Reinigung der Destillation unterworfen. So bildete das Destillat eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von intensiv süssem Geschmack und einem bittermandelölartigen Geruch. Das spec. Gewicht betrug bei 15° C. 1,209. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung des Nitrobenzid. Ich stellte aus ihm Anilin und Binitrobenzid dar.

Um unumstösslich zu beweisen, dass das Benzin
ı im Leuchtgase präexistire und sich nicht erst
inwirkung der rauchenden Salpetersäure auf andere
elben enthaltene Körper bilde, suchte ich das Benzin

direct aus dem Leuchtgase zu erhalten. Ich leitete es längere Zeit in Aether, indem ich den verdunstenden stets ersetzte. Nach längerem Durchleiten blieb nach Verdampfung des Aethers ein ölartiger Körper zurück, der sich durch seine äusseren Eigenschaften als Benzin charakterisirte. Auch als ich eine dreissig Fuss lange spiralförmig gebogene Glasröhre in eine Kältemischung, deren Temperatur —18° C. war, brachte und das Leuchtgas, nachdem es über Chlorcalcium gestrichen, durch dieselbe leitete, schieden sich Benzin und Naphtalin, ersteres in nicht unbedeutender Quantität, an den Glaswänden ab. Das entweichende Gas brannte weniger hell, als das ursprüngliche.

Ich füllte nun einen Gasometer mit Leuchtgas, leitete dieses langsam durch vier Woulf'sche Flaschen mit rauchender Salpetersäure und durch zwei Apparate mit Kalilauge in einen zweiten Gasometer. Das Gas hatte die Leuchtkraft vollständig verloren und brannte mit blauer Flamme wie das Grubengas. Der eigenthümliche, das Leuchtgas bezeichnende Geruch war verschwunden. Beim Zusammenbringen mit Chlor erhielt ich zu wiederholten Malen, wenn auch nur in unbedeutender Quantität, das Chlorelayl. Das mit Salpetersäure behandelte Leuchtgas enthielt also noch Elayl. Ich setzte zu einem bestimmten Volumen desselben unter einer oben mit einem Hahne versehenen genau graduirten Glasglocke nach und nach vermehrte Volumina von Elayl, das ich vorher mit Chlor auf seine absolute Reinheit untersucht hatte, hinzu. Mit 6 p. C. Elayl versetzt, leuchtete das Gas fast gar nicht. Mit 10—12 p. C. versetzt, war es dem natürlichen Leuchtgase noch nicht zu vergleichen. Nachdem ich durch Zusatz von mehr Elayl ihm die Leuchtkraft wieder ertheilt hatte, leitete ich es abermals langsam durch rauchende Salpetersäure. Die Leuchtkraft wurde dadurch nicht im Mindesten verringert.

Aus diesen Versuchen geht auf das Unzweifelhafteste hervor, dass das Leuchtgas seine Leuchtkraft dem Benzin (wobei eine Mitwirkung des Naphtalins, und vielleicht noch

und wird unter Sauerstoffaufnahme schliesslich schwarz. Er hat bei 14° C. ein spec. Gewicht von 0,85—0,87.

Die wässrige Flüssigkeit ist leichter als Wasser, enthält ätzendes und kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium, ausserdem Pyrrholbasen.

Der graphitähnliche glänzende Rückstand in der eisernen Retorte enthielt 9 — 11 p. C. Kohlenstoff, verbrannte unter Entwicklung von schwefliger Säure zu einer fast weissen Asche und diese gab an Wasser Thonerde, Eisenoxyd und Schwefelsäure in saurer Lösung ab.

Die Gase bestehen aus ölbildendem, Grubengas, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd und betragen bei der grössten Oelausbeute auf je 1 Pfund Schiefer 4 Cubikfuss.

Sie riechen nach Kreosot und Schwefelwasserstoff, brennen anfangs hellleuchtend russig, indem sie mit flüssigem Oel geschwängert sind, später brennen sie nur hellblau. Kalilauge absorbirt die Hälfte davon, indem Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Cyan aufgenommen werden.

Die Destillation der Schiefer im Grossen wird am zweckmässigsten in liegenden langen eisernen Retorten, wie bei der Leuchtgasdarstellung, betrieben und zwar mit blos lufttrocknem Schiefer, wenn der Hauptzweck die Gewinnung des paraffinhaltigen Oels ist. Die Schiefer müssen zweckmässig zerkleinert, d. h. in wallnussgrosse Stücke zertrümmert sein, nicht in Pulverform. Der Wassergehalt von 24—25 p. C., den die lufttrocknen Schiefer enthalten, ist deshalb von Vortheil, weil der Wasserdampf die schwerer entweichenden Oeldämpfe schneller aus der Retorte entfernt und sie vor weiterer Zersetzung durch die Hitze schützt und weil das Wasser im Beginn der Destillation die Schiefer vor zu schnell steigender hoher Temperatur behütet. Die Abzugsröhren für die Destillationsprodukte, am besten 5—6 Zoll weit, münden in ein etwas geneigt liegendes Sammelrohr, welches durch Muffen mit den Mündungsröhren in Verbindung steht. Die Gase leitet man durch abgekühlte Schlangenröhren in den Feuerheerd oder in einen gut ziehenden Kamin; sie sind schwer von dem Oel- und Paraffingehalt zu befreien, aber kräftigere

Condensationsvorrichtungen lassen sich ohne Gefahr für Ausbeute an Oel (wegen verzögerter Destillation) oder für Entzündung und Explosion (bei Entleerung der Retorte) nicht anbringen.

Die flüssigen Destillationsprodukte, die sich in zwei Schichten sondern, sammelt man in einem grossen Behälter an, durch dessen am Boden befindlichen Hahn das ammoniakalische Wasser abgegossen wird, um die rückständige Theermasse einer weitern Behandlung zur Gewinnung des Oels und Paraffins zu unterwerfen.

Am vortheilhaftesten richtet man die Destillation der Schiefer so ein, dass je 2 Retorten (von 8 F. Länge, 30 Zoll Breite und 12—13 Zoll Höhe) über einem Feuer zugleich beschickt werden und fünf Paar solcher Retorten im Betrieb sind. Wenn nach Verlauf einer guten Stunde je ein Paar neu beschickt wird, so sind beim Füllen der 9. und 10. Retorte die ersten beiden ziemlich völlig abdestillirt.

In den Schiefern aus den Gruben Romerickeberge und Stössgen bei Linz a. Rh. kommen beträchtliche Mengen Arsenikverbindungen vor; daher findet man in den Verdichtungsröhren glänzende krystallinische Krusten von Arsen, Schwefelarsen und arseniger Säure, auch werden die Arbeiter an diesen Retorten von Koliken, Hautentzündungen und Nasengeschwüren häufig heimgesucht.

LXXXIV.
Ueber die Balsame.

Von

E. A. Scharling.

(Auszug aus Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, p. 68 u. 168.)

Der *weisse Perubalsam* stammt nach den zuverlässigsten Nachrichten von Pereira, Georg Ure, Skinner und Warszewicz aus einem Baum, der grosse Aehnlichkeit

mit *Myrospermum pubesc.* (*Cand.*) hat und *Myrosp. of Sonsonate*, neuerlich von Dr. A. Oersted aber *Myroxylon Pereirae Royle* genannt wird. Aus seinen von den Flügeln, dem Epicarpium und holzigen Theilen des Mesocarpiums befreiten Früchten wird durch Auspressen der weisse Balsam erhalten, aus welchem, wie Stenhouse schon dargethan, ein indifferentes krystallisirbares Harz, das Myroxocarpin, gewonnen werden kann. Man benutzt die Früchte jenes Baums in Westindien und Amerika zu einer Art Tinctur, der man grosse Heilkraft zuschreibt.

Der Verfasser hat durch Destillation der Früchte mit Wasser kein ätherisches Oel erhalten, doch scheint etwas davon vorhanden zu sein, wie man bemerkt, wenn die Früchte mit Weingeist ausgezogen und dieser Auszug destillirt wird. Der Hauptbestandtheil ist jedoch Harz und fettes Oel. Aus dem weissen Balsam (Handelswaare) liess sich durch Destillation mit Wasser eine Spur flüchtiges Oel und einer flüchtigen Säure gewinnen; eben so etwas Oel durch Destillation mit kohlensaurer Natronlösung. Säure fällte aus der Natronlösung ein Gemenge von Harz und einer in Wasser löslichen krystallisirbaren Säure. Der in kohlensaurem Natron unlösliche Theil des Balsams gab, mit Kalilauge destillirt, einige Tropfen eines cinnameïnähnlichen Körpers und im Rückstand blieb ein in Kalilauge und Wasser nicht löslicher Rest, der in heissem Weingeist löslich war und sich wie Myroxocarpin verhielt. Das Harz färbte sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht roth.

Der Tolubalsam.

Durch Destillation dieses Balsams mit Wasser erhielt der Verf. rohes *Tolen*, welches der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Das zwischen 162 und 175° C. Uebergegangene, mit Kalihydrat geschüttelt und nach einigen Tagen destillirt, lieferte eine Flüssigkeit, die mit CaCl entwässert und destillirt wurde. Das bei 175° C. Gesammelte, mit Kalium behandelt und dann destillirt, gab ein Produkt von 170° C. Siedepunkt und der Zusammensetzung $C_{12}H_9$, welche Deville für das reine Tolen angiebt.

Durch Behandlung des Tolens mit Kalilauge und Bleisuperoxyd konnte weder Benzoësäure, noch Zimmtsäure oder Oxalsäure erhalten werden, sondern nur eine harzähnliche gelbe Masse.

Die allmähliche Verdickung des Tolens an der Luft beruht nach directen Versuchen auf einer Oxydation; es entsteht ein säuerlicher harzähnlicher Körper, der sich in Kalilauge nach mehrtägiger Einwirkung löst und aus der verdünnten Lösung fällt durch Salzsäure ein in Weingeist leicht lösliches Harz von der Zusammensetzung $C_{12}H_9O_3$, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht roth färbt. Die Umwandlung des Tolens durch Sauerstoff geht aber nur sehr langsam von statten und daher dauert die Erhärtung des weichen Balsams lange Zeit und selbst ziemlich fester Balsam enthält stets noch etwas Tolen.

Die Oxydation des Tolens an der Luft spricht gegen die Vermuthung E. Kopp's (s. dies. Journ. XLI, 329) über die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffs.

Die Angabe Deville's, dass im Tolubalsam *Benzoësäure* enthalten sei, hat der Verf. bestätigt gefunden; er destillirte mit überhitzten Wasserdämpfen von 170° C. die Benzoësäure ab und analysirte ihr Silbersalz; auch kochte er den Balsam mit kohlensaurem Natron und fällte daraus das Kalksalz durch Chlorcalcium. Neben der Benzoësäure fand sich auch zugleich Zimmtsäure.

Dass im Tolubalsam *Cinnamein* oder *Benzoëäther* enthalten seien, wie Deville annimmt, stellt der Verf. seinen Versuchen zufolge in Abrede, denn weder das Destillat des Balsams mit Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht, worin er sich löst, noch das mit Wasserdämpfen von 170° gaben etwas Anderes als ein unreines Tolen, welches mit Kali von Neuem destillirt benzoësaures Kali nebst Harz hinterliess und ein reineres Tolen übergehen liess. Unter dem Destillat fand sich auch kein Benzoëäther. Als aber der Balsam mit 260° heissen Wasserdämpfen behandelt wurde, ging ein gelbbraunes Oel über, welches mit Schwefelkohlenstoff und Kali eine xanthogenartige Verbindung gab, also eine Verbindung des Alkohol- oder Holzgeist-Aethers enthielt (der Verf. ist mehr für die letztere Annahme).

Diese ist aber kein Edukt, sondern ein Produkt des Balsams, welches sich auch bei trockner Destillation desselben bildet. Dieses wies der Verf. durch directe Versuche nach. Es wurde der mit grobgestossenem Bimsstein gemengte und mit einer Lage Bimsstein überdeckte Balsam destillirt und das gewonnene Oelartige, vom sauren Wasser getrennt, fractionirt. Das bei 198—205° C. Uebergegangene war spec. schwerer als Wasser, stark lichtbrechend, war zu keinem constanten Siedepunkt zu bringen und enthielt Mengen von C und H, die zwischen der Zusammensetzung des Benzoeäthers und benzoësauren Methyloxyds mitten inne stehen. Es wurde daher die Substanz mit concentrirter Kalilauge gekocht, das Destillat mit Chlorcalcium im Wasserbade behandelt und da nichts von Weingeist überging, die rückständige Chlorcalciumverbindung mit Wasser destillirt. Das mit Kalk entwässerte Destillat gab mit Schwefelsäure und Oxalsäure die bekannten Krystalle des oxalsauren Methyloxyds.

Ausserdem enthielt das rohe Destillat des Balsams Toluol (Benzoën) und Phenyl. Dass Deville Letzteres nicht unter seinen Produkten der trocknen Destillation anführt, ist wohl daraus erklärlich, weil er das Destillat für Benzoeäther hielt, da es mehr Kohlenstoff als benzoësaures Methyloxyd enthalte, und dieser Mehrgehalt an Kohlenstoff wird durch ein Gemenge von wenig Phenyl mit dem benzoësauren Holzäther auch herbeigeführt.

Das *Benzoën* oder *Toluol* Deville's erhielt der Verf. mit denselben von letzterem Chemiker angeführten Eigenschaften. Es verdampfte an der Luft vollständig, ohne sich zu verdicken.

Die *Harze im Tolubalsam.* Das αHarz E. Kopp's hält der Verf. für keine bestimmte chemische Verbindung. Wenn der mit Wasserdämpfen behandelte und nach dem Erschöpfen mit starkem Weingeist ungelöst bleibende Rückstand vom Balsam, der sich weder in Aether, noch Schwefelkohlenstoff, noch Terpenthinöl löst, mit Kalilauge behandelt wird, so geht ein grosser Theil in Lösung. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen gallertartigen Nieder-

schlag, der nach dem Auswaschen mit heissem Wasser aschenfrei ist und die Zusammensetzung von E. Kopp's β Harz, $C_{18}H_{10}O_5$, hat.

Flüssiger Storax.

Zur Gewinnung des *Styracins* wurde erst der flüssige Storax mit Wasser destillirt, wobei Styrol überging, dann der Rückstand wiederholt mit kohlensaurem Natron ausgekocht, um die Zimmtsäure zu entfernen. Darauf trennte sich der Rest in ein schwereres dunkles Harz und eine leichtere hellbraune Flüssigkeit, Styracin. Letztere wurde in einem Oelbade bei 180° mit Wasserdämpfen von derselben Temperatur behandelt und destillirte als milchig weisse Flüssigkeit über. Von Wasser befreit war das Styracin etwas gelblich, klar, von 1,085 spec. Gewicht bei + 16° C. und krystallisirte in offenen Gefässen. Die schwach gefärbten Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Weingeist farblos und hatten die bekannte Zusammensetzung. Das aus dem Styracin dargestellte Styron war ebenfalls nach der von Toel und Wolff angegebenen Formel zusammengesetzt.

Das aus dem von Styrol befreiten Balsam durch Destillation mit Kalilauge erhaltene Produkt, welches früher Styracon hiess und jetzt als identisch mit dem Styron betrachtet wird, hält der Verf. noch für verschieden von Styron.

Sowohl Styron als Styracon liefern, in Steinöl gelöst, mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff behandelt dem xanthogensauren Kali ähnliche Salze, welche mit Kupferoxydsalzen einen bräunlichen, später gelb werdenden Niederschlag geben, in wenig Wasser unzersetzt sich lösen, in viel Wasser sich zerlegen.

Das zu verschiedenen Zeiten dargestellte Styracon kochte bei 230°, war etwas schwerer als Wasser, gab aber keine übereinstimmenden Resultate bei der Analyse, durchschnittlich enthielt es 79,6 p. C. Kohlenstoff und 8,5 p. C. Wasserstoff.

An der Luft nahm Styracon in 199 Tagen um 6,5 p. C. an Gewicht zu und blieb die ganze Zeit über flüssig.

Durch Platinschwarz wird es langsam in Cinnamylwasserstoff verwandelt.

Das Styron vermehrte sein Gewicht an der Luft um 8 p. C. in 352 Tagen, es schmolz, krystallisirte dann wieder, aber nicht mehr nach dem 12. Tage. Es roch nach Bittermandelöl und enthielt sehr wenig einer Säure, die Silberoxyd reducirte. Mit Platinschwarz gab Styron bald Cinnamylwasserstoff.

Der schwarze Perubalsam.

Die ungleiche Zusammensetzung dieser Handelswaare ist leicht erklärlich, wenn man ihre Darstellungsweise kennt, welche nach Berichten Nouvel's am genauesten Pereira mitgetheilt hat.

Die Reinheit des von Plantamour und Frémy dargestellten Cinnameïns zieht der Verf. in Zweifel, da selbst Aether und Schwefelkohlenstoff nur durch lang anhaltende Wärme oder Durchleiten von Wasserdämpfen sich aus dem Cinnameïn austreiben lassen. Der Verf. hat daher eine andere Darstellungsweise gewählt. Der Balsam wurde zuerst durch wiederholtes Auskochen mit kohlensaurem Natron von der Zimmtsäure befreit und schied sich dabei in eine festere harzähnliche Masse und eine gelbbraune Flüssigkeit. Letztere wurde in einem Oelbade von 170° C. mit Wasserdämpfen von derselben Temperatur behandelt und das Cinnameïn destillirte mit dem Wasser als eine farblose milchige Flüssigkeit über. Bis 200° darf die Temperatur nicht gesteigert werden, sonst wird das Destillat gelblich und allmählich braun.

Das farblose *Cinnameïn* wird mit Chlorcalcium längere Zeit warm stehen gelassen und bildet wasserfrei eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, angenehmem Geruch und 1,098 spec. Gew. bei 14° C. (1,0925 bei 25° C.). Unter Wasser wird ein Theil des Cinnameïns krystallinisch, aber die Krystalle schmelzen bald wieder bei 12—15° C. und in Weingeist gelöst scheiden sie sich nicht wieder aus. An der Luft bleibt das flüssige Cinnameïn Jahre lang unverändert, wird jedoch mit der Zeit ranzig.

Die Zusammensetzung des Cinnameïns wurde in 100 Theilen so gefunden:

					Atome.	Berechn.
C	79,56	79,18	79,59	79,67	30	79,33
H	7,38	6,56	6,68	6,58	15	6,59
O	—	—	—	—	4	14,08

Das durch Kochen des Cinnameïns mit Kalilauge dargestellte *Peruvin* hatte 180° C. Siedepunkt, krystallisirte theilweis bei —15° C. und hatte eine Zusammensetzung

C	74,30
H	9,27
O	16,43

die am besten mit der Formel $C_{12}H_9O_2$ übereinstimmt. Da bei der Darstellung des Peruvins sich zimmtsaures Kali bildet, so scheint das Cinnameïn ein zusammengesetzter zimmtsaurer Aether zu sein und das Peruvin der Alkohol jenes Aethers ($C_{30}H_{15}O_4$ d. h. $C_{12}H_8O + C_{18}H_7O_3$ und $\dot{K}\dot{H} = \dot{K}C_{18}H_7O_3$ und $C_{12}H_9O_2$). Darnach sind die frühern Annahmen des Verf. über die Zusammensetzung des Peruvins (s. dies. Journ. L, 443) zu berichtigen.

Dass das Peruvin ein Alkohol sei, dafür spricht ausserdem sein Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff nebst Kalihydrat und die directe Darstellung des Cinnameïns, als Cimmtsäure und Peruvin mit Chlorwasserstoff behandelt wurden.

An der Luft verändert sich das Peruvin nach einiger Zeit, es scheidet sich ein krystallinischer Körper ab und dieser scheint Benzoësäure zu sein. Beim Kochen mit Salpetersäure war kein Geruch nach Bittermandelöl zu bemerken.

Später untersuchte der Verf. einen andern Perubalsam, dünnflüssiger als der frühere, und erhielt aus demselben leichter krystallisirtes Cinnameïn, aber dieses war durch Styracin verunreinigt und da sich kein Mittel finden liess, um ersteres von letzterem völlig zu befreien, so bleibt das Bedenken, ob die Analysen die wahre Zusammensetzung des Cinnameïns ergeben.

Die nachstehenden Analysen

						Berechnet.
C	80,27	80,20	80,16	80,27	80,27	80,67
H	5,95	6,11	6,19	6,03	5,99	5,88

weichen etwas von den frühern ab und führen zu der Formel $C_{32}H_{14}O_4$. Aber durch Behandlung dieses Cinnameïns mit Kali wurde kein Peruvin von den Eigenschaften des frühern erhalten, vielmehr eine mit Ausnahme des Geruchs dem Styracon ähnliche Substanz. Indessen bei der Destillation derselben wurde ausser einigen flüssigen Produkten im Retortenhals eine indifferente krystallinische Masse erhalten, die in Weingeist gelöst nach mehreren Wochen in Benzoësäure übergegangen war. Das zwischen 150 und 205° C. überdestillirte flüssige Produkt lieferte bei erneuter Fraction als Hauptttheil eine Flüssigkeit von 179° C. Siedepunkt, die sich vom Peruvin unterschied und bei der Analyse Zahlen lieferte,

C	77,63	77,55	77,83	77,82
H	7,45	—	7,76	7,60

die zur Formel $C_{14}H_8O_2$ führen. Mit Platinschwarz verwandelte sie sich zum Theil in Bittermandelöl. Da sich eine Quantität des früher aus Cinnameïn gewonnenen Peruvins eben so verhielt, ferner das frühere Peruvin an der Luft allmählich in Benzoësäure überging, so behält der Verf. für die Flüssigkeit von 179° C. Kochpunkt den Namen Peruvin bei.

Wegen der leichten Umwandlung des Peruvins in Bittermandelöl, meint der Verf., sollte man dasselbe für identisch halten mit der von Cannizzaro aus Bittermandelöl dargestellten Flüssigkeit, oder wenn dies nicht der Fall ist, so hätte das Peruvin mehr Anspruch, als der Alkohol des Bittermandelölaldehyds zu gelten, als jene von Cannizzaro dargestellte Substanz.

In welcher Beziehung die beiden hier Peruvin genannten Substanzen zu einander stehen, hat bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden können wegen Mangels an Substanz. —

Verschiedene Proben des von dem Verf. nach oben angeführten Methoden erhaltenen Cinnameïns, von welchem er nicht wusste, ob sie frei von Styracin seien, zeigten beim Aufbewahren ein ungleiches Verhalten, eben so das Metacinnameïn. Das flüssige Cinnameïn war trübe geworden, obwohl es weder Wasser noch Chlorcalcium enthielt und dieselbe Zusammensetzung wie früher besass. Beim Erhitzen der trüben Masse begann sie bei 230° C. zu sieden und setzte an die Retortenwände einen festen Körper ab. In Weingeist von 93° Tr. löste sie sich kochend und schied beim Abkühlen weisse Flocken ab. Eine andere Probe Cinnameïn blieb lange Zeit unverändert und leicht in Weingeist löslich.

Das Metacinnameïn in dem einen Glas war zu einer Masse zerflossen, auf deren Grund ein dickflüssiger Stoff lag, in dem andern Glas waren die Krystalle zu einer festen klaren Masse geworden. Der von der flüssigen Masse abfiltrirte dickflüssige Stoff bildete eine klare Gallert, die in kochendem Weingeist löslich war und sich daraus beim Erkalten in weissen Flocken ausschied. Diese hatten das Ansehen coagulirten Albumins, ohne spröde zu sein, und schmolzen bei 120° C. noch nicht.

Das amorphe Cinnameïn hatte mit demjenigen, woraus es entstanden war, gleiche Zusammensetzung. Gleiches gilt vom Metacinnameïn.

Die Verschiedenheit des Styracins, Styracons und Styrons einerseits und die des Cinnameïns und Peruvins andererseits hat der Verf. in einer Tabelle neben einandergestellt. Er hält das Styracon für isomer mit dem Styron oder für ein unreines Styron. Die Annahme E. Kopp's über die Identität des Styracins und Cinnameïns verwirft er.

Die Destillationsprodukte des Harzes von Perubalsam.

Auf dieselbe Art, wie oben vom Tolubalsam angeführt ist, wurde das Harz des Perubalsams destillirt. Man erhielt eine wässrige und ölige Flüssigkeit und Benzoësäure. Das ölige Destillat, fractionirt, gab zuerst ein Oel von C. Siedepunkt und leichter als Wasser; bei 250° ein

schweres Produkt, welches eine Mischung von benzoësaurem Holzäther und Phenyl zu sein schien, Methyloxyd wurde daraus in die Verbindung mit Oxalsäure übergeführt.

Das leichtere Oel, mehrmals mit Kalilauge destillirt und mit trocknem Kali stehen gelassen, lieferte bei 150° C. ein Destillat, welches mit Kalium Wasserstoff schwach entwickelte, dabei einen gallertartigen Absatz gab und von letzterm abgegossen bei 100° zu kochen begann, bei 140° nichts Flüssiges mehr ausgab und in der Retorte eine glasähnliche Masse mit allen Eigenschaften des Metastyrols hinterliess. Bei starker Erhitzung verwandelte sich letzteres wieder in flüssiges Styrol (Cinnamol, Cinnamen).

Der Siedepunkt des flüssigen Styrols wurde $145^3/_4{}^0$ C. gefunden, das spec. Gewicht = 0,876 bei + 16° C., während das aus dem Styrax dargestellte Styrol 0,896 spec. Gewicht hatte. Blyth und Hofmann fanden 0,924, E. Kopp 0,928.

Das feste Cinnamol (oder Metacinnamol) hatte bei + 13° C. ein spec. Gewicht = 1,054.

Cinnamol und Metacinnamol haben gleiche Zusammensetzung und scheinen mit Styrol und Metastyrol identisch; obwohl einige Verschiedenheiten zwischen diesen Destillationsprodukten bemerkbar sind, so haben sie doch gleiches Lichtbrechungsvermögen und verhalten sich gleich gegen Brom. Aber das Verhalten des Cinnamols gegen die Luft ist etwas anders als das des Styrols.

Das Cinnamol war in der Flasche, worin es stand, nach 4 Monaten in lange haarförmige Krystalle verwandelt, die eine in Ammoniak lösliche Säure waren und mit Silberoxyd ein in kaltem Wasser nicht schwer lösliches und leicht sich schwärzendes Salz (mit 51,8 p. C. Silberoxyd) bildeten. Ausserdem war eine gelbe harzartige, allmählich krystallisirende Substanz, aber kein Metacinnamol entstanden.

Das Styrol ging an der Luft in eine weiche Masse über, die Metastyrol, ein in Weingeist und Aether lösliches gelbes weiches Harz und eine eigenthümliche Säure enthielt, deren Silbersalz die Formel $AgC_{12}H_5O_3$ gab.

LXXXV.

Ueber das unterschwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak und die ammoniakbasischen Metallsalze überhaupt.

Von

E. Schweizer.

Nach Heeren*) bildet sich das unterschwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak leicht, wenn man eine Auflösung von unterschwefelsaurem Kupferoxyd so lange mit Ammoniak versetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat. Da die Verbindung in Wasser ziemlich schwer löslich ist, so scheidet sie sich namentlich in der Kälte bald in Krystallen aus. Ich machte nun die Beobachtung, dass die Verbindung auch entsteht, wenn das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak $= 2NH_3, CuO, HO + SO_2$ mit unterschwefelsaurem Baryt in Wechselwirkung gebracht wird, was mir zu der Vermuthung Veranlassung gab, beide Salze haben ganz analoge Zusammensetzung und es sei von Heeren, der dem unterschwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak die Formel $2NH_3, CuO + S_2O_5$ gab, bei der Analyse ein Atom Wasser übersehen worden. Um hierüber ins Klare zu kommen, wiederholte ich die Analyse des unterschwefelsauren Salzes, und zwar verwendete ich dazu ein Material, das ich nach der von mir beobachteten Methode dargestellt hatte. Um grössere Quantitäten der Verbindung zu bereiten, führte ich diese Methode in folgender Weise aus:

Ich versetzte eine klare warme Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak so lange mit einer ebenfalls mässig erwärmten Lösung von unterschwefelsaurem Baryt, als sich noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bildete und filtrirte, nachdem sich der letztere etwas abgesetzt hatte, die Flüssigkeit. Aus dem Filtrate krystal-

*) Pogg. Ann. Bd. VII, p. 189.

lisirte dann beim Erkalten eine beträchtliche Menge des Salzes heraus, ein grosser Theil desselben blieb jedoch, da dessen Ausscheidung schon während der Filtration stattfand, beim Niederschlage. Um denselben zu erhalten, wurde letzterer wiederholt mit warmem Wasser, dem man, um die Zersetzung des Salzes zu verhindern, etwas Ammoniak zusetzte, behandelt und die erhaltene Lösung jedesmal filtrirt. Sämmtliche Portionen des auskrystallisirten Salzes wurden alsdann auf einem Filter vereinigt, zwischen Papier ausgepresst und endlich zur völligen Reinigung noch einmal aus ammoniakhaltigem warmen Wasser umkrystallisirt.

Ich erhielt auf diese Weise die Verbindung mit den von Heeren angegebenen Eigenschaften. Sie krystallisirt in dünnen Prismen mit schiefer Endfläche, besitzt eine prachtvoll violettblaue Farbe und ist luftbeständig. In kaltem Wasser ist sie schwer auflöslich, hingegen löst sie sich ziemlich leicht in Wasser von circa 40°. Bei Abwesenheit von freiem Ammoniak wird sie durch viel Wasser zersetzt, indem sich ein bläulicher Niederschlag bildet. Eben so findet beim Erhitzen der Lösung eine Zersetzung statt. Letztere beginnt schon bei circa 60°, wird aber ebenfalls durch die Gegenwart von freiem Ammoniak verhindert. Diese, so wie anderweitige Zersetzungen des Salzes werde ich weiter unten ausführlicher besprechen.

Zur Analyse wurde die reine Verbindung durch Pressen zwischen Filtrirpapier vollkommen trocken gemacht. Dann wurde eine abgewogene Menge in einem passenden Apparate längere Zeit mit Kalilauge gekocht, das dabei entwickelte Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und die Menge des Salmiaks in bekannter Weise bestimmt. Das durch das Kali ausgeschiedene Kupferoxyd wurde ferner auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser vollkommen ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen.

I. 1,620 Grm. der Verbindung lieferten 1,180 Salmiak = 0,375 Ammoniak = 23,16 p. C. und 0,448 Kupferoxyd = 27,65 p. C.

II. 1,445 Grm. des Salzes von einer andern Bereitung gaben 1,043 Grm. Salmiak = 0,332 Ammoniak = 22,97 p. C. und 0,399 Kupferoxyd = 27,61 p. C.

Bei der Annahme, dass bei der Darstellung des Salzes in dem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak einfach die Schwefelsäure durch Unterschwefelsäure substituirt worden sei, müsste die Verbindung nach der Rechnung 21,98 p. C. Ammoniak und 25,65 p. C. Kupferoxyd enthalten. Diese Zahlen weichen jedoch von den durch die beiden Analysen gefundenen zu sehr ab, als dass die Formel $HO, 2NH_3, CuO + S_2O_5$ richtig sein könnte. Hingegen stimmen die Resultate meiner Analysen sehr gut mit der von Heeren angegebenen Zusammensetzung überein, wonach die Verbindung also kein Wasser enthielt.

				I.	II.
2 At.	Ammoniak	= 34	23,34	23,16	22,97
1 „	Kupferoxyd	= 39,68	27,21	27,65	27,61
1 „	Unterschwefelsäure	= 72,00	49,45	49,19	49,42
		145,68	100,00	100,00	100,00

Verhalten des unterschwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks zu verdünnter Salzsäure. Versetzt man eine Lösung des Salzes tropfenweise mit verdünnter Salzsäure, so entsteht ein Niederschlag und auf einmal tritt vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein. Wird in diesem Momente kein Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt, so enthält die filtrirte Flüssigkeit neben unterschwefelsaurem und salzsaurem Ammoniak höchstens noch Spuren von Kupferoxyd.

Der Niederschlag besitzt eine hellgrüne Farbe und ist in Wasser unlöslich. Er besteht aus Chlor, Kupferoxyd und Wasser. 0,551 Grm. der zwischen Fliesspapier vollständig getrockneten Verbindung lieferten bei der Analyse 0,321 Grm. Chlorsilber = 0,079 Chlor und 0,398 Kupferoxyd. —

Hiernach ist die Zusammensetzung derselben:

Chlorkupfer	0,150	27,22
Kupferoxyd	0,310	56,26
Wasser	0,091	16,52
	0,551	100,00

entsprechend der Formel $2CuCl, 7CuO + 9aq = 2(CuCl, 3CuO + 4aq) + CuO, HO$.

			Berechn.	
2 At.	Chlorkupfer	134,36	27,24	24,22
7 „	Kupferoxyd	277,76	56,32	56,26
9 „	Wasser	81,00	16,44	16,52
		493,12	100,00	100,00

Die Verbindung ist vielleicht auch bloss ein Gemenge von $CuCl, 3CuO + 4aq$ (Formel des Braunschweigergrüns und des Atacamites) und Kupferoxydhydrat.

Zersetzung des unterschwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks durch Wasser. Wird die in gelinder Wärme gesättigte Auflösung des Salzes in viel Wasser gegossen, so entsteht ein blauer Niederschlag und die Flüssigkeit entfärbt sich beinahe vollständig.

Zur Analyse wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst und zwischen Fliesspapier vollkommen trocken gemacht. Er enthielt: Kupferoxyd, Wasser, Unterschwefelsäure und Ammoniak. 0,463 Grm. wurden mit concentrirter Salpetersäure behandelt, aus der nachher mit Wasser verdünnten Lösung alsdann die Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgeschieden und aus der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten und von dem überschüssigen Baryt befreiten Flüssigkeit das Kupferoxyd durch Kali niedergeschlagen. Es wurden erhalten: 0,082 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,028 Schwefelsäure = 0,025 Unterschwefelsäure und 0,348 Kupferoxyd.

Nimmt man an, es sei eine der Quantität der Unterschwefelsäure entsprechende Menge von der ursprünglichen Verbindung vorhanden, so ist die Zusammensetzung der Substanz folgende:

Kupferoxyd	0,348	75,16
Unterschwefelsäure	0,025	5,40
Ammoniak	0,012	2,59
Wasser	0,078	16,85
	0,463	100,00

Zieht man ferner von der gefundenen Menge Kupferoxyd diejenige Quantität Kupferoxyd ab, welche mit der Unterschwefelsäure verbunden ist — 2,97 p. C. — so restiren 72,19 p. C. Kupferoxyd, welche gerade hinreichen,

um mit dem vorhandenen Wasser Kupferoxydhydrat = CuO,HO zu bilden.

		Gefund.	Berechn.
Kupferoxyd	72,19	81,08	81,51
Wasser	16,85	18,92	18,49
	89,04	100,00	100,00

In 100 Theilen des erhaltenen Niederschlages sind hiernach enthalten:

Kupferoxydhydrat	89,04
Unterschwefels. Kupferoxyd-Ammoniak	10,96
	100,00

Dass die Hauptmasse des Niederschlages Kupferoxydhydrat ist, geht auch aus den Eigenschaften desselben hervor, welche vollkommen diejenigen des letztern sind. Das unterschwefelsaure Kupferoxyd - Ammoniak zerfällt also durch Behandlung mit viel Wasser in *Kupferoxydhydrat, unterschwefelsaures Ammoniak* und freies *Ammoniak*.

Zersetzung der wässrigen Lösung durch Wärme.

Erhitzt man die Lösung des Salzes bis auf etwa 60°, so bildet sich an den Wandungen des Gefässes ein bräunlich-schwarzer Ueberzug, der sehr fest anliegt; wird die Flüssigkeit anhaltend gekocht, so wird sie unter Entwicklung von Ammoniak und Entstehung eines schwarzen flockigen Niederschlages nach und nach vollständig entfärbt und enthält dann neben unterschwefelsaurem Ammoniak höchstens Spuren von Kupferoxyd.

Um Material zur Analyse jenes schwarzen Körpers zu erhalten, wurde eine etwas grössere Menge des Salzes in genannter Weise behandelt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, ausgesüsst und zwischen Filtrirpapier getrocknet.

Die Bestandtheile desselben waren: Kupferoxyd, Wasser und eine geringe Menge von Unterschwefelsäure. Letztere konnte nur dadurch erkannt werden, dass in der Auflösung der geglühten Substanz in Salzsäure, Chlorbarium eine weisse Trübung verursachte. Die Lösung der ungeglühten Substanz in Salzsäure gab selbst nach längerem Kochen keinen Niederschlag mit Barytsalz.

Behufs der Analyse wurden 1,085 Grm. so lange bis zum beginnenden Glühen erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand, der Rückstand alsdann in Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure durch Chlorbarium und aus der von dem Ueberschuss des letztern befreiten Flüssigkeit das Kupferoxyd durch Kali gefällt. Der Gewichtsverlust betrug 0,080, die Menge der Schwefelsäure 0,012 und die des Kupferoxyds 0,989 Grm.

Bringt man die Schwefelsäure als Unterschwefelsäure in Rechnung, so ist die Zusammensetzung der Substanz folgende:

Kupferoxyd	0,989	91,15
Unterschwefelsäure	0,021	1,90
Wasser	0,071	6,54
	1,081	99,59

Der Hauptbestandtheil des Niederschlages ist hiernach *Kupferoxyd*, dem etwas basisch unterschwefelsaures Kupferoxyd und hygroskopisches Wasser beigemengt ist.

Verhalten des trocknen Salzes in der Wärme.

Erhitzt man die Verbindung im Luftbade, so verändert sie sich erst, wenn die Temperatur auf circa 160° steigt und dann längere Zeit auf diesem Punkte erhalten wird. Sie nimmt eine dunkelgrüne Farbe an, ohne dabei Form und Glanz zu verlieren. Während ein Theil des Ammoniaks entweicht, oxydirt sich ein Theil der Unterschwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Schwefelsäure.

0,966 Grm. hatten nach 15stündigem Erhitzen bei 160° blos 0,002 Grm. an Gewicht abgenommen. In dem Rückstande wurde das Ammoniak und die durch Oxydation entstandene Schwefelsäure bestimmt. Die Menge der erstern betrug 0,186, die der letztern 0,391. Die Quantität des Kupferoxyds berechnet sich zu 0,263. Bringt man das Fehlende als unveränderte Unterschwefelsäure in Rechnung, so enthielt die durch Erhitzen veränderte Verbindung:

Kupferoxyd	0,263	27,28
Ammoniak	0,186	19,29
Schwefelsäure	0,391	40,57
Unterschwefelsäure	0,124	12,86
	0,964	100,00

Eine andere Portion des Salzes enthielt nach 18stündigem Erhitzen noch 18,73 p. C. Ammoniak. Für die Richtigkeit der durch obige Analyse gefundenen Resultate spricht die Uebereinstimmung der in den angegebenen Gewichten von Schwefelsäure und Unterschwefelsäure enthaltenen Schwefelmenge mit der aus der ursprünglichen Verbindung berechneten. Erstere beträgt 0,211 Grm., letztere 0,212 Grm.

Nimmt man an, die Unterschwefelsäure sei in der Form von noch unzersetztem $2NH_3, CuO, S_2O_5$ vorhanden, was auch sehr wahrscheinlich ist, und subtrahirt man die der Quantität derselben entsprechende Menge von Kupferoxyd und Ammoniak, so bleiben 0,195 Kupferoxyd und 0,128 Ammoniak, welche mit den 0,391 Grm. Schwefelsäure verbunden sein müssen. Diesen Zahlen entspricht das Atomverhältniss $3NH_3, 2CuO, 4SO_3$:

		Berechnet.	Gefunden.
$2CuO$	= 79,36	28,02	27,31
$3NH_3$	= 51,00	18,25	17,93
$4SO_3$	= 160,00	53,73	54,76
	290,36	100,00	100,00

Die Zersetzung des unterschwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks bei 160° und bei Zutritt der Luft kann also durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2(2NH_3, CuO, S_2O_5) - NH_3 + O_2 = 3NH_3, 2CuO, 4SO_3.$$

Dass $(3NH_3, 2CuO, 4SO_3)$ eine einfache chemische Verbindung sei, ist nicht wahrscheinlich. Es scheint dieselbe vielmehr ein Gemenge von $2(NH_3, SO_3)$ mit der Verbindung $(NH_3, 2CuO, 2SO_3)$ zu sein, welche letztere erhalten wird nach Graham, wenn die von Rose entdeckte Verbindung $(5NH_3, 2CuO, 2SO_3)$ auf 165°, nach Kane, wenn der Kupfersalmiak nicht über 205° erhitzt wird.

Hiernach kann man sich folgende Vorstellung von dem ganzen Vorgange machen: Die Unterschwefelsäure des unterschwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks wird allmählich zu Schwefelsäure oxydirt; es bildet sich in Folge dessen die aus dem Kupfersalmiak durch Erhitzen auf 145° entstehende Verbindung (NH_3, CuO, SO_3) und NH_3, SO_3;

2 At. der erstern verlieren aber bei längerm Erhitzen 1 At. Ammoniak und verwandeln sich in ($NH_3, 2CuO, 2SO_3$).

Ueber die Constitution des sogenannten Kupfersalmiaks herrschen verschiedene Ansichten. Die einen Chemiker betrachten denselben als ($NH_3, CuO + NH_4O, SO_3$), andere hingegen als ($2NH_3 + CuO, SO_3, HO$). Erstere Formel hat den meisten Anklang gefunden. Auf das unterschwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak lässt sich dieselbe jedoch nicht übertragen, da diese Verbindung kein Wasser enthält. Es hat daher die zweite Ansicht, nach welcher dieselbe $2NH_3 + CuO, S_2O_5$ wäre, von vorn herein mehr für sich. Wir wollen nun untersuchen, in wie weit die Bildung und die Zersetzungen des Salzes mit dieser Ansicht übereinstimmen. Setzt man zu einer Lösung von neutralem unterschwefelsauren Kupferoxyd eine verhältnissmässig geringe Menge von Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag von basisch-unterschwefelsaurem Kupferoxyd. Derselbe löst sich in einem Ueberschuss von Ammoniak aber vollständig wieder auf und aus der Lösung krystallisirt dann das unterschwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak heraus. Wenn das basisch-unterschwefelsaure Kupferoxyd, wie Heeren angiebt, die Zusammensetzung $4CuO, S_2O_5$ hat, so ist die Zersetzung, die durch den ersten Zusatz von Ammoniak vor sich geht, folgende:

$$4(CuO, S_2O_5) + 3NH_3 + 3HO = 4CuO, S_2O_5 + 3(NH_4O, S_2O_5).$$

Bei weiterm Zusatz von Ammoniak würde aber dann das durch Vermittelung des letztern gelöste Kupferoxyd wieder an die Stelle des Ammoniumoxyds treten. Es liegt aber ein Widerspruch darin, dass das Kupferoxyd, das durch wenig Ammoniak als basisches Salz ausgeschieden wird, bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniak letzteres aus der Verbindung mit Unterschwefelsäure wieder verdrängen soll.

Durch verdünnte Salzsäure kann das Kupferoxyd aus dem unterschwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak als basisches Chlorkupfer gefällt werden, während in der Lösung

Salmiak und unterschwefelsaures Ammoniak zurückbleiben. Nach der Formel $2NH_3 + CuO, S_2O_5$ für unsere Verbindung müsste man zur Erklärung dieser Zersetzung annehmen, die Salzsäure sättige zunächst die eine Hälfte des Ammoniaks, dann trete die Neigung des Kupferoxyds hervor, mit der Chlorwasserstoffsäure eine unlösliche basische Verbindung zu bilden, während die zweite Hälfte des Ammoniaks sich der Unterschwefelsäure bemächtigt. Abgesehen davon, dass diese Erklärung etwas gezwungen ist, lässt sich recht wohl begreifen, warum die Chlorwasserstoffsäure, ehe sie sich überhaupt mit dem schon an eine ziemlich starke Säure gebundenen Kupferoxyd vereinigt, sich nicht der ganzen Menge von Ammoniak, das nach jener Formel eine ähnliche Rolle in der Verbindung, wie das Krystallwasser in Salzen spielt, bemächtigt.

Bei der Zersetzung des $2NH_3 + CuO, S_2O_5$ durch Wasser wird, wie oben gezeigt wurde, das Kupferoxyd als Kupferoxydhydrat ausgeschieden, wobei 1 At. Ammoniak frei wird und sich 1 Atom unterschwefelsaures Ammoniak bilden muss. Das Wasser hätte also hier eine ähnliche Wirkung wie z. B. bei der Zersetzung des borsauren Silberoxyds. Indessen könnte dasselbe allein die Trennung des Kupferoxyds von der Unterschwefelsäure nicht bewerkstelligen; man muss annehmen, die trennende Wirkung des Wassers und die Verwandtschaft des Ammoniaks zur Säure zusammen seien erst im Stande, jene Trennung zu Ende zu führen.

Erhitzt man eine Lösung des $(2NH_3 + CuO, S_2O_5)$, so entwickelt sich Ammoniak und es treten nun wieder Verhältnisse ein, ähnlich denjenigen, wenn man unterschwefelsaures Kupferoxyd mit wenig Ammoniak versetzt, nur vermag das sich bildende Ammoniumoxyd dem Kupferoxyd in der höhern Temperatur alle Unterschwefelsäure zu entziehen, so dass nicht ein basisches Salz, sondern reines Kupferoxyd gefällt wird.

Viel ungezwungener lassen sich Bildung und Zersetzungen der Verbindung erklären, wenn man dieselbe als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit Kupferoxyd-Ammoniak betrachtet, wenn man annimmt, Kupferoxyd sei nicht als solches und Ammoniak sei nicht in dem Sinne wie Krystallwasser in den Salzen darin enthalten, sondern beide seien zu einem Gemenge vereinigt, welches gewissermassen ein mit Ammoniak gepaartes Kupferoxyd ist.

Die Zusammensetzung des Salzes wird dann durch die Formel $(2NH_3)\hat{}CuO,S_2O_5$ ausgedrückt.

Diese Ansicht wird zunächst durch die Existenz der Verbindung $2NH_3 + CuO$ unterstützt. Malaguti und Sarzeau haben dieselbe bei der Einwirkung von Ammoniak auf chromsaures Kupferoxyd erhalten.

Kupferoxyd wird von reinem Ammoniak nicht aufgelöst, hingegen findet sogleich eine Auflösung mit der bekannten blauen Farbe statt, wenn etwas Säure oder Ammoniaksalz zugesetzt wird. Das Kupferoxyd kann sich also nur unter Mitwirkung einer Säure mit dem Ammoniak vereinigen.

Hat man aus einer Lösung von unterschwefelsaurem Kupferoxyd den grössten Theil des Kupferoxyds durch Ammoniak ausgefällt und setzt dann eine grössere Menge von Ammoniak hinzu, so bestimmt die Unterschwefelsäure das Kupferoxyd, sich mit 2 Atomen der letztern zu einer stärkern Basis zu vereinigen, während zugleich eine Ausscheidung von Wasser aus dem Ammoniumoxyd stattfindet.

$$NH_4O,S_2O_5 + CuO + NH_3 = 2NH_3\hat{}CuO,S_2O_5 + HO.$$

Eine Verbindung von 1 Atom Ammoniak mit 1 At. Kupferoxyd scheint bei Gegenwart von Wasser nicht existiren zu können. Wenigstens werden die bekannten Salze, in welchen eine derartige Verbindung anzunehmen ist, wie z. B. NH_3,CuO,SO_3 und NH_3,CuO,CO_2 durch Wasser in der Weise zersetzt, dass unter Bildung eines Ammoniaksalzes ein basisches Salz ausgeschieden wird, gerade so wie bei der Fällung eines Kupferoxydsalzes durch wenig Ammoniak.

Die Zersetzungen des unterschwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks durch verdünnte Säuren, viel Wasser und Wärme lassen sich darnach leicht erklären.

Setzt man zu einer Lösung von $2NH_3\hat{}CuO,S_2O_5$ verdünnte Salzsäure, so bemächtigt sich diese zunächst eines Theils des Ammoniaks, es entsteht $NH_3\hat{}CuO,S_2O_5$, das aber sogleich durch die Einwirkung des Wassers weiter zerlegt wird, indem sich NH_4O,S_2O_5 bildet, während Kupferoxyd ausgeschieden wird. Die Ausscheidung des letztern wird wohl nicht nur durch die grössere Verwandtschaft des NH_4O zu S_2O_5, sondern auch durch die Neigung des Kupferoxyds, mit der Chlorwasserstoffsäure eine basische unlösliche Verbindung zu bilden, bewirkt.

Beim Vermischen einer Lösung der Verbindung mit viel Wasser wird durch letzteres die Verwandtschaft des Ammoniaks zum Kupferoxyd geschwächt und in Folge dessen wieder NH_4O,S_2O_5 gebildet, während sich CuO,HO ausscheidet. Wird eine Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak*) mit viel Wasser verdünnt, so wird das Kupferoxyd ebenfalls als Hydrat ausgeschieden.

Beim Erhitzen einer Lösung der Verbindung tritt eine ähnliche Reaction ein, nur wird in diesem Falle natürlich das Kupferoxyd im wasserfreien Zustande gefällt.

Für die im Vorhergehenden entwickelte Ansicht über die Constitution der Verbindung spricht wohl auch der Umstand, dass in einer ganzen Reihe von Verbindungen von Ammoniak mit Kupferoxydsalzen verschiedener Säuren oder den entsprechenden Haloïdsalzen, welche bei Gegenwart von Wasser entstanden sind, 2 At. Ammoniak vorkommen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

$2NH_3\hat{}CuO,S_2O_5$.
$2NH_3\hat{}CuO,NO_5$.
$2NH_3\hat{}CuO,BrO_5$.
$2NH_3\hat{}CuO,JO_5 + 3aq$.
$2NH_3\hat{}CuO,SO_3 + aq$.
$2NH_3\hat{}CuChl + aq$.
$2NH_3\hat{}CuJ + aq$.

*) Gmelin's Handb. d. Chemie. Bd. III, p. 419.

Offenbar ist ein innerer Grund vorhanden, dass meistens 2 Atome Ammoniak in derartigen Verbindungen enthalten sind und diesen innern Grund suchen wir eben darin, dass wir eine bestimmte Verbindung von 2 At. Ammoniak mit Kupferoxyd annehmen, die als Ganzes NH_4O in seinen Salzen zu vertreten im Stande ist.

Auch die Salze anderer Basen, namentlich solcher, welche mit dem Kupferoxyd isomorph sind oder sich wenigstens ähnlich verhalten, geben mit Ammoniak vorzugsweise Verbindungen, welche 2 At. des letztern enthalten; so die Silberoxydsalze, auch die Cadmiumoxyd-, Zinkoxyd- und Manganoxydulsalze.

Indessen sind auch eine Reihe von Verbindungen bekannt, in welchen nur 1 At. Ammoniak enthalten ist, in denen also eine der allgemeinen Formel $NH_3\hat{}RO$ entsprechende gepaarte Basis anzunehmen wäre. Diese Verbindungen werden mit wenigen Ausnahmen durch Wasser in wirkliche Ammoniaksalze und basische Metalloxydsalze zersetzt, können deshalb nur auf trocknem Wege gebildet werden und zwar namentlich durch Erhitzen der Salze, welche 2 At. Ammoniak enthalten. Man könnte daher auch die letztern als Verbindungen der erstern mit 1 At. Ammoniak betrachten. Hiernach wäre also das unterschwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak z. B. $NH_3\hat{}CuO, S_2O_5 + NH_3$. Das zweite Atom Ammoniak würde in diesem Falle jedoch nicht die Rolle des Krystallwassers in Salzen spielen, sondern es wäre ihm eine ähnliche Bedeutung wie dem sogenannten Constitutionswasser in gewissen Salzen beizulegen. Es ist inniger gebunden als Krystallwasser und seine Gegenwart bewahrt die Basis $CuO\hat{}NH_3$ vor der Zersetzung durch Wasser.

In den ammoniakbasischen Salzen, welche mehrere Atome Ammoniak enthalten und gewöhnlich durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die entsprechenden Salze erhalten werden, spielen die weitern Atome des Ammoniaks hingegen wohl mehr die Rolle von Krystallwasser.

Unsere Ansicht über die Verbindungen der Metallsalze mit dem Ammoniak ist, obgleich wir selbstständig und durch Erfahrungen zu denselben gelangt sind, nicht

neu, sondern dieselbe wurde schon vor ein Paar Jahren durch Claus*) mit Beziehung auf die Zusammensetzung der sogenannten Reiset'sche Platinbasen und der den letztern entsprencheden Iridium- und Palladiumbasen auszusprechen.

Ueber die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindungen sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Meistentheils werden in denselben metallhaltige zusammengesetzte Radikale angenommen, Ammoniake, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Metall vertreten ist. So wird z. B. die zweite Reiset'sche Basis als Platinammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NO$, die erste als Amidplatin-Ammoniumoxyd $PtH_2N\widehat{}NH_4O$ betrachtet. Claus verwirft sämmtliche Hypothesen dieser Art, als den Thatsachen theilweise widersprechend; dabei stützt er sich namentlich auf die von ihm entdeckten Basen $Rh_2O_3, 5NH_3$ und $Ir_2O_3, 5NH_3$, deren Salze nach der Ammoniumtheorie auf keine Weise sich in Formeln ausdrücken lassen.

Er stellt nun den Satz auf: „dass das Ammoniak in mehreren Verbindungen eine, in Beziehung seiner Basicität passive Rolle übernehmen und gleich dem Wasser als basisches und nicht basisches Ammoniak fungiren könne;" und hiernach betrachtet er die Platinbasen „als Verbindungen von passivem Ammoniak mit Metalloxyden, in welchen die Sättigungscapacität von dem Metalloxyde abhängig ist." Die zweite Reiset'sche Basis ist also nach ihm Diamin-Platinoxydul, die erste Amin-Platinoxydul.

Inwieweit die Zweifel, welche neuerlich von Weltzien**) gegen diese Ansicht erhoben worden, begründet sind, will ich nicht entscheiden. Sollte es aber auch ganz unzulässig sein, in den Platinbasen Ammoniak als solches anzunehmen, so ist man immerhin noch zu dieser Annahme bei den gewöhnlichen ammoniakbasischen Salzen berechtigt, denn aus diesen kann das Ammoniak weit leichter reconstituirt werden, als aus den Salzen der Platinbasen. In jedem

*) Dies. Journ. Bd. LXIII, p. 99.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, p. 19.

Falle ist die Anwendung der Ammoniumtheorie bei jenen Verbindungen weit weniger zulässig, als bei den Platinbasen. Für die Annahme eines Cuprammoniums oder eines Amidkupfers in den ammoniakhaltigen Kupfersalzen spricht wohl kein anderer Grund, als dass durch dieselbe die Formeln der letztern eben mit der Ammoniumtheorie in Einklang gebracht werden. Im Gegentheil scheinen mir die Thatsachen durchaus gegen eine derartige Annahme zu sprechen. Oder wie gross müsste man sich die Beweglichkeit der Atome des Kupferoxyds und des Ammoniaks denken, wenn man sich z. B. nach der Formel $CuH_2N + NH_4O, S_2O_5$ die Bildung und die Zersetzungen des unterschwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks erklären wollte!

Nach unserer Ansicht hat also das Ammoniak die Eigenschaft, sich mit gewissen Metalloxyden und mit den diesen entsprechenden Haloidsalzen gepaarte Verbindungen zu bilden, in welchen es die Rolle des Paarlings übernimmt. Die Verbindungen mit den Metalloxyden sind zusammengesetzte oder gepaarte Basen, deren Sättigungscapacität durch das Metalloxyd allein bestimmt wird, deren basische Eigenschaften jedoch durch das Ammoniak verstärkt werden können.

In den ammoniakbasischen Salzen, welche *Wasser* enthalten, wird als sättigende Basis gewöhnlich Ammoniumoxyd angenommen und hiernach z. B. das *Cuprum amm.* als $(NH_4)O, SO_3 + NH_3, CuO$ betrachtet.

Diese Ansicht ist jedoch entschieden unrichtig. Gegen dieselbe spricht namentlich die oben mitgetheilte Bildungsweise des unterschwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks. Wäre das *Cuprum amm.* $(NH_4O, SO_3 + NH_3, CuO)$, so müsste bei der wechselseitigen Zersetzung desselben mit unterschwefelsaurem Baryt $NH_4O, S_2O_5 + NH_3, CuO$ entstehen. Allein es bildet sich ein wasserfreies Salz, das nach der Formel $2NH_3 \frown CuO, S_2O_5$ betrachtet werden muss. Dasselbe ist offenbar ein Produkt der wechselseitigen Substitution und schwerlich wird jemand annehmen wollen, es habe eine Aenderung in der Anordnung der nähern Bestandtheile im Sinne der beiden Formeln stattgefunden. —

Deshalb ist die richtige Formel für das *Cuprum ammon.* $2NH_3 \hat{}CuO, SO_3 + HO$ und das darin enthaltene Wasser ist als Krystallwasser vorhanden.

Für diese Ansicht spricht auch der Umstand, dass das *Cupr. ammon.* sich in der Wärme, zu Wasser und zu verdünnten Säuren ganz in ähnlicher Weise verhält, wie das unterschwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak.

Dass die einen ammoniakbasischen Salze Wasser enthalten, die andern nicht, ist wohl nicht mehr auffallend, als dass z. B. ein und dieselbe Basis mit gewissen Säuren Salze mit Krystallwasser, mit andern Salze ohne Krystallwasser bildet.

LXXXVI.

Ueber hydraulische Mörtel.

Von

August Winkler

in Breslau*).

Die hydraulischen Mörtel lassen sich nach den chemischen Vorgängen, welche das Erhärten unter Wasser bewirken und nach den verschiedenen chemischen Verbindungen, die in den noch nicht erhärteten Mörteln vorhanden sind, in zwei Classen eintheilen. Die erste Classe, die ich als Roman-Cemente bezeichnen will, umfasst die Gemenge von Puzzuolane, Trass, Ziegelmehl etc. mit kaustischem Kalk, und solche hydraulische Mörtel, die durch gelindes Brennen von Mergeln erhalten werden. Alle diese Roman-

*) Die Untersuchungen über die hydraulischen Mörtel sind von Herrn Winkler im hiesigen chemischen Laboratorium mit grossem Fleisse ausgeführt worden. Obschon über diesen Gegenstand vortreffliche Arbeiten vorliegen, so bietet derselbe doch noch Lücken dar, zu deren Ausfüllung die Untersuchungen des Herrn Winkler einen wesentlichen Beitrag liefern. Löwig.

Cemente enthalten *im frischen Zustande kaustischen Kalk.* Als die zweite Classe sind die Portland-Cemente zu betrachten. Sie enthalten *im frischen Zustande keinen kaustischen Kalk.* Die chemischen Verbindungen, welche im frischen und erhärteten Roman-Cement vorhanden, und die Art und Weise, wie dieselben das Erhärten eines Roman-Cementes unter Wasser bewirken, ist vom Oberbergrath von Fuchs vollständig nachgewiesen worden. (Ueber Kalk und Mörtel in Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Chem. Bd. VI, p. 1 u. 132.) Meine Versuche betreffen daher nur die Portland-Cemente. Um jedoch eine allgemeine Uebersicht zu geben, werde ich die von Fuchs erhaltenen Resultate hier kurz anführen, bevor ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe.

Fuchs hat das Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, dass es die Verbindung von Kalk mit Kieselsäure ist, welcher ein hydraulischer Mörtel seine charakteristischen Eigenschaften verdankt. Er hat gezeigt, dass Salzsäure aus allen hydraulischen Mörteln gallertartige Kieselsäure abscheidet. Dasselbe findet bei den chemischen Verbindungen von Kieselsäure mit Kalk statt. Silicate, welche für sich nicht mit Salzsäure Gallerte bilden, erlangen diese Eigenschaft, wenn sie längere Zeit der Einwirkung von Kalk unter Wasser ausgesetzt sind. Fein pulverisirter Feldspath scheidet mit verdünnter Salzsäure keine Kieselgallerte ab; derselbe, 10 Monate unter Wasser mit kaustischem Kalk in Berührung, gab eine zusammenhängende harte Masse und schied mit Salzsäure Kieselgallerte ab. Es folgt hieraus, dass sich im Verlauf von 10 Monaten eine chemische Verbindung zwischen dem Kalk und der Kieselsäure des Feldspaths gebildet hatte, welche sodann von Salzsäure unter Abscheidung von Kieselgallerte zerlegt wurde, und dass das Entstehen dieses kieselsauren Kalkes die Ursache des Erhärtens der Mischung von Kalk und Feldspath ist.

Fuchs hat ferner gezeigt, dass die Eigenschaft der Kieselsäure, sich mit Kalk unter Wasser zu einem erhärtenden Produkt zu verbinden, von dem Cohärenzzustande derselben abhängig ist. Zum feinsten Pulver zerriebener und geschlämmter Quarz erhärtet mit Kalk unter Wasser

gar nicht. Opal eben so behandelt erhärtet langsam aber gut. Ausgeglühte Kieselsäure, wie sie bei der Analyse von Silicaten erhalten wird, erhärtet rasch mit Kalk.

Die Verbindungsfähigkeit der Kieselsäure mit Kalk wird vermehrt, je mehr die Cohärenz derselben geschwächt wird. Fuchs hat dies durch Glühen der Silicate erreicht. Geglühter Feldspath erhärtet mit Kalk unter Wasser schneller und stärker, als ungeglühter. Eben so verhalten sich die meisten Thone.

Noch vollständiger wird die Cohärenz der Kieselsäure zerstört, wenn dieselbe mit wenig Kalk im Feuer zu einem sauren Silicat verbunden, d. h. aufgeschlossen wird. 3 Th. Quarz mit 1 Th. Kalk heftig weiss geglüht, und die zusammengesinterte Masse nach dem Pulverisiren mit mehr Kalk im Verhältniss von 6 : 1 unter Wasser gestellt, erhärtet langsam, aber stark.

In Bezug auf das Aufschliessen der Kieselsäure durch Kalk sagt Fuchs: „Man könnte vielleicht dem Quarz etwas mehr Kalk zusetzen, als ich gethan habe; allein man muss sich doch sehr in Acht nehmen, dass ein gewisses Maass nicht überschritten wird, weil die Kieselsäure, wenn sie vor der nassen Cementation zu viel Kalk aufgenommen hat, dann mit diesem unter Wasser nicht mehr gut bindet.“ Er führt hierauf den Wollastonit, $3CaO, 2SiO_2$ an, der, weder ungeglüht, noch geglüht, mit mehr Kalk unter Wasser erhärtet, und nimmt an, dass es diese Verbindung ist, die durch ihr Entstehen das Erhärten eines hydraulischen Mörtels bewirkt. Die Quantität Kalk, welche, um das Aufschliessen zu bewirken, mit der Kieselsäure durch Glühen verbunden werden darf, muss demnach stets kleiner sein, als im Wollastonit mit Kieselsäure verbunden ist.

Eben so wie der Kalk vermag auch die Bittererde mit Silicaten erhärtende Produkte zu bilden. Geglühte und ungeglühte Thone erhärten mit Bittererde kräftiger, als mit Kalk.

Silicate, welche Alkalien enthalten, erhärten mit Kalk meist gut. Der Kalk scheidet hierbei die Alkalien aus ihrer Verbindung mit Kieselsäure aus. Wegen dieser

Substitution eignen sich alkalihaltige Silicate besonders gut zu Cementen.

Aus Thonerde und Kalk ein erhärtendes Produkt darzustellen hat Fuchs nicht vermocht. Ich werde später ein Verfahren angeben, wie man dies erreicht. Von der in Silicaten mit Kieselsäure verbundenen Thonerde sagt Fuchs, nachdem er eben von der Nothwendigkeit gesprochen, beim Aufschliessen der Silicate durch Glühen mit Kalk von diesem nicht zu viel zuzusetzen: „Etwas Anderes ist es, wenn ein Theil des Kalkes durch Thonerde ersetzt wird. Es kann dann verhältnissmässig weniger Kieselsäure vorhanden sein, ohne dass der geglühte Körper aufhört, mit mehr Kalk unter Wasser zu erhärten." Als Beleg für diese Ansicht führt er den Prehnit an, dessen Zusammensetzung $2CaO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2 + 1aq$ ist. Der Prehnit wird unmittelbar von Säuren nicht angegriffen und erhärtet mit Kalk unter Wasser nicht. Nach dem Glühen erhärtet er, mit mehr Kalk zusammengebracht, gut unter Wasser. Fuchs nimmt an, es sei auch nach dem Glühen des Prehnits die in demselben enthaltene Thonerde als Basis mit der Kieselsäure verbunden. Diese Verbindung bilde aber mit mehr Kalk unter Wasser Doppelverbindungen, welche Kalk, Thonerde und Kieselsäure enthalten, es erfolge also gewissermassen eine Substitution der Thonerde durch Kalk.

Es scheint mir einfacher anzunehmen, dass die Thonerde im geglühten Prehnit nicht mehr als Basis, sondern als Säure vorhanden ist. Seine Zusammensetzung ist alsdann folgende:

$$2CaO, \begin{matrix} 2SiO_3 \\ 1Al_2O_3 \end{matrix}$$

Diese Formel entspricht einem sauren Silicat und erklärt das Verhalten des geglühten Prehnit, sich unter Wasser mit mehr Kalk zu verbinden.

Eisenoxyd und Eisenoxydul schliessen, wie Fuchs gezeigt hat, die Kieselsäure in der Glühhitze auf, indem sie sich mit ihr verbinden. Eine solche Verbindung mit Kalk zusammen unter Wasser gebracht, erhärtet nach Fuchs, indem der Kalk die mit Kieselsäure verbundenen

Eisenoxyde substituirt. Der edle Granat, $3FeO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2$ erhärtet nach dem Glühen gut mit Kalk. Die Substitution des Eisenoxyds und Eisenoxyduls durch Kalk erfolgt nach Fuchs nicht mehr, wenn der Gehalt so hoch steigt, wie im Lievrit, dessen Zusammensetzung nach Rammelsberg folgende ist:

$$3[(2FeO, CaO), SiO_2] + 2Fe_2O_3, SiO_2.$$

Auch das Verhalten dieser Mineralien zu Kalk scheint mir einfacher erklärt, wenn man annimmt, dass nach dem Glühen Eisenoxyd und Thonerde die Rolle einer Säure übernehmen. Man erhält alsdann folgende Formeln:

Granat. Lievrit.

$$3FeO, \begin{cases} 2SiO_2 \\ Al_2O_3 \end{cases} = RO, MO_2. \qquad \begin{matrix} 6FO \\ 3CaO' \end{matrix} \begin{cases} 4SiO_2 \\ 2Fe_2O_3 \end{cases} = 3RO, 2MO_2.$$

Der Granat entspricht sonach einem neutralen Silicat, welches sich unter Wasser mit mehr Kalk zu anderthalb basischem verbindet. Der Lievrit aber ist bereits anderthalbbasisches Silicat, und kann sich daher auch unter Wasser nicht weiter mit Kalk verbinden.

Ich werde später Versuche anführen, welche das Vertreten der Kieselsäure durch Thonerde und Eisenoxyd beweisen.

Nach diesen von Fuchs erhaltenen Resultaten besteht der chemische Vorgang, welcher das Erhärten eines Roman-Cements unter Wasser bewirkt, abgesehen von dem sich bildenden kohlensauren Kalk, wesentlich in dem *Verbinden eines sauren Silicats oder freier aufgeschlossener Kieselsäure, mit vorhandenem kaustischen Kalk* zu anderthalbbasisch kieselsaurem Kalke.

Anders verhält sich dies bei den Portland-Cementen. Der chemische Vorgang, welcher, hervorgerufen durch Wasser, das Erhärten eines Portland-Cements bewirkt, besteht in dem *Zerfallen* eines Silicates, das 3 bis 4 Aequiv. Basis, Kalk und Alkalien, auf 1 Aeq. Säure, Kieselsäure, Thonerde- und Eisenoxyd, enthält, in *freien kaustischen Kalk* und solche Verbindungen zwischen Kalk mit Kieselsäure und Kalk mit Thonerde, die sich auf nassem Wege zwischen den genannten Körpern herstellen lassen. Vom Eisenoxyd ist nicht wahrscheinlich, dass es in erhärteten

Portland-Cementen mit Kalk verbunden ist. Der ausgeschiedene kaustische Kalk verbindet sich an der Luft mit Kohlensäure zu kohlensaurem Kalk.

Ein *erhärtetes* Portland-Cement enthält also dieselben Verbindungen, wie ein *erhärtetes* Roman-Cement. Es bilden sich diese Verbindungen aber unter der Einwirkung von Wasser auf entgegengesetzte Art. Ihre Unlöslichkeit in Wasser und ihr inniges Aneinanderlagern während des allmählichen Entstehens bewirkt, dass das ursprüngliche Pulver nach und nach in eine zusammenhängende harte Masse übergeht.

Ich beginne jetzt mit der Beschreibung der Versuche.

Eine Verbindung von 3 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Kieselsäure ist früher bereits von Sefström dargestellt worden, indem er ein Gemenge von 150 Gewichtstheilen Marmor mit 46 Gewichtsth. Quarz heftig weissglühte. Dasselbe war nicht geschmolzen; bei etwas weniger Kalk erhielt er eine geschmolzene Masse, die aber in einer Minute ohne Gewichtsveränderung auseinander fiel.

In derselben Weise verfährt man bei der Darstellung eines Portland-Cements. Man macht ein inniges Gemenge von Alkalien, Kalk und Thon nach solchen Verhältnissen, dass auf 3—4 Aequiv. Basis (Kalk und Alkalien) 1 Aeq. Säure (Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd) kommt; wurden die Körper als Pulver gemengt, so setzt man jetzt Wasser hinzu; wurden sie als flüssige Breie vermengt, so dampft man so weit ab, bis man eine plastische Masse erhält. Man formt alsdann runde Ballen von 2—3 Zoll Durchmesser, trocknet diese und brennt sie endlich zwischen Holzkohlen oder Coaksstücken in einem gut ziehenden Ofen, dessen Temperatur man möglichst reguliren kann. Die Regulirung der Hitze ist für das Erhalten eines gut erhärtenden Mörtels unumgänglich nöthig. Steigt die Hitze zu hoch, so erhält man eine Schlacke, welche häufig an der Luft in Pulver zerfällt, das nicht erhärtet; bei zu niedriger Temperatur behält das Cement viel unverbundenen kaustischen Kalk, es erhitzt sich alsdann immer stark mit Wasser und zerfällt darin häufig zu Brei. Ein

gut gebranntes Portland-Cement zeigt sich unter dem Mikroskop als vollständig *geschmolzene* aber *poröse* Masse und hat ungefähr das Ansehen von Bimsstein. Es besitzt alsdann gewöhnlich eine grüne Farbe und zerfällt beim Pulverisiren in lauter Blättchen, welche sich sowohl dicht aufeinander lagern, worauf bereits Pettenkofer aufmerksam gemacht hat, als auch durch ihre grosse Dünne möglich machen, dass durch Wasser eine vollständige Zersetzung der ganzen Cementmasse erfolgt.

Die Temperatur, welche nöthig ist, ein gut gebranntes Portland-Cement zu erhalten, ist mindestens helle Rothgluth, in den meisten Fällen Weissgluth. Im Allgemeinen muss sie um so höher sein, je mehr Kalk und je weniger Eisenoxyd und Alkalien vorhanden sind. Es müssen daher mit jeder Mischung mehrere Versuche gemacht werden, um diejenige Temperatur zu finden, bei welcher man eine geschmolzene, *poröse* Masse erhält.

Ich habe nach dieser Methode gute, den ächten Portland-Cementen vollständig gleiche Mörtel dargestellt aus solchen Thonen, welche nur höchstens 6—8 p. C. Eisenoxyd und zwischen 20—30 p. C. Thonerde enthielten, so dass der Gehalt an Kieselsäure stets ungefähr das Doppelte von Eisenoxyd und Thonerde betrug. Ganz vorzüglich eignen sich solche Thone, die noch Trümmer von Feldspath und Glimmer enthalten, sonst aber frei von Sand und Quarz sind. Die Thone vor ihrer Anwendung zu schlämmen ist nicht anzurathen, weil dadurch nicht blos Sand, sondern auch Feldspath und Glimmer aus dem Thon entfernt werden. Man muss daher ursprünglich von Sand freie Thone anwenden. Den Gehalt des Cementes an Alkalien bewirkt man am besten durch einen Zusatz von Feldspath. Alkalisalze, welche sich in Wasser lösen, wittern beim Trocknen der Ballen an der Oberfläche aus. Den Kalk kann man als pulverförmiges Kalkhydrat, oder besser als Kreide beimengen. Letztere giebt dichte Massen, welche dem Drucke der Coaksstücke besser widerstehen.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht von fünf Portland-Cementen. Bei der angegebenen Zusammensetzung

sind nur die wesentlichen Bestandtheile angegeben. Der nur wenige Procente betragende Gehalt an Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Sand ist nicht berücksichtigt worden. Da die Summe dieser Bestandtheile viel geringer ist, als die zulässigen Differenzen des Gehalts an Kalk, so ist dies Verfahren durchaus gerechtfertigt.

No. I. ist ein von Hopfgartner in München analysirtes, käufliches Portland-Cement (Dingler's polytechn. Journ. Bd. CXIII.).

II. ein von mir analysirtes käufliches Portland-Cement.

III—IV. sind von mir dargestellte Portland-Cemente. Der angewandte Thon enthielt: a) 63,3 p. C. Kieselsäure, 28,0 p. C. Thonerde, 6,5 p. C. Eisenoxyd, 1,1 p. C. Kalk, Trümmer von Alkali enthaltendem Gestein; b) 35,8 p. C. Kieselsäure, 31,1 p. C. Eisenoxyd, 27,9 p. C. Thonerde, 1,0 p. C. Kalk; der angewandte Kalk bestand aus 90,0 p. C. Kalk, 0,2 p. C. Kali, 4,23 p. C. Kieselsäure, 4,17 Thonerde, 1,0 p. C. Eisenoxyd. Er wurde zu Hydrat gelöscht und dann gemengt. Die Alkalien waren als Chlorverbindungen beigemengt. Durch Trocknen bei 100° C. wurde das Auswittern möglichst verhindert.

Laufende No.	Zusammensetzung.	Verhältniss von Basis zu Säure. CaO+Alkalien = Basis. SiO_3, Al_2O_3, Fe_2O_3=Säure.	Temperatur beim Brennen.	Aussehen d. gebrannten Massen und der daraus erhaltenen Pulver.	Verhalten der Pulver zu Wasser.	Verhalten der salpeters. Lösung zu salpeters. Silberoxyd.
	p. C.					
I.	KO = 1,00 NaO = 1,66 CaO =54,11 Fe_2O_3 = 5,30 Al_2O_3 = 7,75 SiO_3 =22,23	3 Aeq. Basis auf 1 Aeq. Säure.	—	—	—	frei von Salzsäure.
II.	KO = 1,7 NaO = 1,5 CaO =62,23 Fe_2O_3 = 1,90 Al_2O_3 = 4,00 SiO_3 =22,22	4 Aeq Basis auf 1 Aeq. Säure.	—	grüngraues Pulver	erwärmt sich nicht, erhärtet schnell und stark. Die Farbe des Pulvers wird in Wasser bedeutend dunkler grün. Das Cement enthält Spuren von Schwefelcalcium; die dunklere Färbung unter Wasser scheint durch Bildung von Schwefeleisen zu entstehen. Das Wasser enthält nach kurzer Zeit viel Alkalien in Lösung; wiederholt erneutes Wasser überzieht sich an der Luft immer wieder mit einer Haut von kohlensaurem Kalk.	sehr schwaches Opalisiren, also nur geringe Spuren von Salzsäure enthaltend.

Laufende No.	Zusammensetzung.	Verhältniss von Basis zu Säure. CaO + Alkalien = Basis. SiO_3, Al_2O_3, Fe_2O_3 = Säure.	Temperatur beim Brennen.	Aussehen d. gebrannten Massen und der daraus erhaltenen Pulver.	Verhalten der Pulver zu Wasser.	Verhalten der salpeters. Lösung zu salpeters. Silberoxyd.
III.	p. C. KO = 1,5 NaO = 2,0 CaO = 58,5 Fe_2O_3 = 2,7 Al_2O_3 = 10,1 SiO_3 = 22,0	3 Aeq. Basis auf 1 Aeq. Säure.	2 Stunden 90° Wedgwood. Sehr helle Rothgluth	grüne, poröse, bimssteinartige Masse; liefert ein etwas dunkleres Pulver, als II.	wie II.	stärkeres Opalisiren der Flüssigkeit, als bei II, aber ebenfalls nur Spuren von Salzsäure enthaltend.
IV.	KO = 1,5 NaO = 2,0 CaO = 61,8 Fe_2O_3 = 1,9 Al_2O_3 = 9,0 SiO_3 = 19,5	7 Aeq. Basis auf 2 Aeq. Säure.	2 Stunden 110° Wedgw. Weissgluth.	nicht so vollständig geschmolzen als III, das Pulver etwas heller als III.	erhitzt sich mit Wasser stark unter sehr raschem Erhärten, bekommt nach 24 Stunden Risse an der Oberfläche, zerfällt aber nicht und wird schliesslich eben so hart, als II. Im Uebrigen wie II.	es entsteht ein sehr schwacher Niederschlag von Chlorsilber.
V.	NaO = 2,0 CaO = 53,6 Fe_2O_3 = 13,9 Al_2O_3 = 12,6 SiO_3 = 15,4	8 Aeq. Basis auf 3 Aeq. Säure.	2 Stunden helle Rothgluth.	schwarzgrüne Masse, weniger porös, als III. Das Pulver ist von brauner, ein wenig ins Grüne spielender Farbe.	erwärmt sich nicht, erhärtet sehr langsam und schwächer, als II. Das Wasser enthält Alkalien gelöst und überzieht sich ebenfalls fortwährend mit einer Haut von kohlensaurem Kalk.	das Entstehen eines Niederschlages von Chlorsilber ist nicht wahrzunehmen.

Die Abwesenheit von Chlormetallen und das Verhalten zu Wasser zeigt, dass in dem Cement III. sämmtliche Alkalien und der Kalk mit Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde verbunden waren. Bei Cement II. ist das Brennen nicht lange genug fortgesetzt worden, um eine gleich vollständige Verbindung zu erreichen. Man erkennt aber aus den Eigenschaften dieses Cementes, dass die vollständige Austreibung des Chlors nur durch ein Verbinden sowohl der Alkalien, als auch sämmtlichen Kalkes mit dem Thon erreicht wird, denn das Cement IV. enthielt kaustischen Kalk, wie aus seinem Erhitzen mit Wasser hervorgeht.

Das Cement V. erwärmt sich nicht mit Wasser, enthält keine Chlormetalle, es muss also sämmtlicher Kalk und Natron chemisch verbunden sein. Es enthält auf 24 Aeq. Kalk 4 Aeq. Kieselsäure und 3 Aeq. Thonerde. Wollte man also das Eisenoxyd nicht mit als Säure berechnen, so erhält man nahezu 7 Aeq. Basis auf 2 Aeq. Säure, dasselbe Verhältniss, wie in Cement IV. Dieses Cement enthielt aber nach 2 Stunden langem Weissglühen noch unverbundenen Kalk, während in V. nach 2stündigem Glühen bei heller Rothgluth bereits aller Kalk chemisch verbunden war; es kann also in den Cementen IV. und V. nicht ein gleiches Verhältniss zwischen Basis und Säure existirt haben. Nimmt man nun auch noch das Eisenoxyd als Säure an, so erhält man 8 Aeq. Basis auf 3 Aeq. Säure, ein Verhältniss, welches nahezu dasselbe ist, wie in Cement III. Da aber diese beiden Cemente bei fast gleicher Temperatur gebrannt worden sind, so ist durch ihre Aehnlichkeit die Annahme gerechtfertigt, dass das Eisenoxyd als Säure mit dem Kalk verbunden ist.

Um das Vertreten der Kieselsäure durch Thonerde oder Eisenoxyd in Portland-Cementen noch weiter festzustellen, wurde versucht, ein unter Wasser erhärtendes Produkt darzustellen, welches Thonerde oder Eisenoxyd statt Kieselsäure enthielt.

Eine Verbindung von 3 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Thonerde ist von Sefström auf gleiche Weise, wie die entsprechende Kieselsäureverbindung dargestellt worden. Ich

änderte sein Verfahren dahin ab, dass ein Theil des Kalkes durch Kali ersetzt wurde.

11 Aeq. Kalk, 1 Aeq. Kali, 4 Aeq. Thonerde, wurden innig gemengt und in einem hessischen Tiegel fest eingestampft 3 Stunden lang bei Weissglühhitze gebrannt. Das erhaltene Produkt war schwach zusammengesintert; als Pulver mit Wasser zusammengebracht, erhitzte es sich stark, erhärtete dabei rasch, zerfiel aber nach einiger Zeit. Während des Erhärtens wurde das Kali an das Wasser abgegeben. Das Kali enthielt etwas Thonerde gelöst.

8 Aeq. Kalk, 1 Aeq. Kali, 4 Aeq. Thonerde, auf dieselbe Weise behandelt, gaben eine stärker zusammengesinterte Masse, deren Pulver unter Wasser stark und dauernd erhärtete, wobei jenes sich nur schwach erwärmte. Da das austretende Kali wieder etwas Thonerde in Lösung hatte, so brachte ich einen andern Theil des Pulvers anstatt mit reinem Wasser, mit einer Lösung von Chlorcalcium zusammen, und erhielt dadurch eine sehr harte, vollständig hornartige Masse, die sich in kohlensäurefreiem Wasser nicht veränderte, an der Luft aber mürbe wurde und in kohlensauren Kalk und Thonerdehydrat zerfiel.

8 Aeq. Kalk, 1 Aeq. Kali, 4 Aeq. Eisenoxyd gaben nach dem Brennen eine schwarze, nur wenig gesinterte Masse, deren Pulver sich mit Wasser stark erhitzte und ein Produkt bildete, welches mürbe war, aber nicht zerfiel.

Alle drei Pulver lösten sich sowohl frisch bereitet, als erhärtet leicht in verdünnter Salzsäure auf, mit Hinterlassung einiger Procente Gyps, der von einer Verunreinigung der Thonerde und des Eisenoxyds durch Schwefelsäure herrührte.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Kieselsäure in den Portland-Cementen durch Thonerde und Eisenoxyd vertreten werden kann. Die Thonerde vermindert hierbei den Grad des Erhärtens nicht, macht aber das Cement weniger geeignet, den Einwirkungen der Kohlensäure zu widerstehen. Das Eisenoxyd bewirkt sowohl geringeres Erhärten, als geringere Beständigkeit.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung zweier anderer Cemente über. Der Gehalt derselben an Alkalien war durch Beimengen von pulverisirtem Feldspath bewirkt.

	VI. p. C.	VII. p. C.
Alkalien	1,8	0,4
Kalk	58,2	59,0
Eisenoxyd	2,7	3,1
Thonerde	11,0	10,0
Kieselsäure	25,1	24,4

Diese Cemente waren in ein und demselben Feuer gebrannt, stellten nach dem Brennen grüne, poröse Massen dar, die sich nicht von einander unterschieden, und waren auch als Pulver gleich. Sie unterschieden sich aber bedeutend durch die Zeit, welche sie bedurften, um gleichen Härtegrad zu erreichen. VI. war binnen 48 Stunden so hart, dass es sich durch den Fingernagel nicht mehr ritzen liess, VII. war noch nach 14 Tagen mürbe. Nach etwa 3 Monaten waren beide gleich stark erhärtet und den Cementen II. und III. an Härte nicht nachstehend. Die Zusammensetzung der Cemente weicht nur in dem Gehalte an Alkalien wesentlich ab. Es muss daher das bedeutend schnellere Erhärten des VI. der grösseren Menge Alkali zugeschrieben werden, welche es enthielt. Die das Erhärten beschleunigende Wirkung der Alkalien rührt bei den Portland-Cementen offenbar davon her, dass dieselben von dem Wasser ausgewaschen werden und dadurch das Eindringen desselben in die Cementmasse befördern. Eine Substitution durch Kalk ist nicht anzunehmen, weil überhaupt ein Ausscheiden von Basis stattfindet.

Um nachzuweisen, dass bei dem Erhärten eines Portland-Cementes fortwährend Kalk ausgeschieden wird, wurde folgender Versuch gemacht:

Ein Gramm eines frisch bereiteten Portland-Cementes wurde in einem Kolben mit etwa 200—300 Grm. kohlensäurefreiem Wasser übergossen, mittelst einer Cautschukkappe luftdicht verschlossen und durch oft wiederholtes kräftiges Umschütteln das Aneinanderhaften der Pulvertheilchen verhindert. Nach 4 Tagen wurde die klare Lösung abgegossen, der Rückstand durch zweimaliges

Decantiren ausgewaschen und sodann abermals mit 200 bis 300 Grm. Wasser unter vollständigem Luftabschluss und wiederholtem Umschütteln digerirt. Diese Operation wurde binnen 85 Tagen 5 Mal wiederholt und zuletzt noch eine Lösung von Rohrzucker 24 Stunden mit dem Rückstand in Berührung gelassen. Die erhaltenen Kalklösungen wurden mit Salzsäure angesäuert, concentrirt und der Kalk endlich durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak gefällt. —

Das frische Cement enthielt:

VIII.

Kali	1,10
Natron	1,70
Kalk	52,00
Magnesia	0,49
Eisenoxyd nebst etwas Eisenoxydul	3,00
Thonerde	11,50
Kieselsäure	25,00
Schwefelsäure	1,01
Phosphorsäure	0,27
Salzsäure	Spuren
Schwefelwasserstoff	do.
Sand	4,50
Wasser	0,49
	101,06

Durch Wasser wurden folgende Quantitäten Kalk abgeschieden und gelöst:

	Grm.	p. C.
Nach den ersten 4 Tagen	0,045 =	4,5
„ weiteren 10 Tagen	0,048 =	4,8
„ „ 10 „	0,026 =	2,6
„ „ 20 „	0,025 =	2,5
„ „ 40 „	0,022 =	2,2
Durch Zuckerlös. nach 1 Tage	0,025 =	2,5
Nach 85 Tagen	0,191 =	19,1

Der ungelöste Rückstand, von dem ein Theil an den Wänden des Kolbens haften blieb, wog 0,689 Grm. und enthielt:

Kali	Spuren	
Magnesia	0,004	Grm.
Kalk	0,298	„
Eisenoxyd	0,037	„
Thonerde	0,102	„
Kieselsäure	0,215	„
Schwefelsäure	—	
Phosphorsäure	0,003	„
Salzsäure, Schwefelwasserstoff	—	
Sand	0,050	„
	0,709	Grm.

Das fortdauernde Ausscheiden von Kalk aus Portland-Cementen durch die Einwirkung von Wasser ist durch diesen Versuch vollständig erwiesen. Da das Ausziehen von Kalk jedoch nicht so lange fortgesetzt werden konnte, bis Nichts mehr gelöst erhalten worden wäre, so lässt sich weder aus den Bestandtheilen, welche nach Subtraction des gelöst erhaltenen Kalkes von der im frischen Cement enthaltenen Quantität übrig bleiben, noch aus der Analyse des erhaltenen unlöslichen Rückstandes, die Constitution derjenigen Verbindungen von Kieselsäure und Thonerde mit Kalk feststellen, die sich als Endresultat der Einwirkung von Wasser auf Portland-Cement bilden. Man findet jedoch annähernd, dass es die Verbindungen von 3 Aeq. Kalk auf 2 Aeq. Kieselsäure, und von 1 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Thonerde sind. Nach Abzug der 0,191 Grm. gelösten Kalkes von den 0,520 Grm. der Gesammtquantität, bleiben 0,329 Grm. verbunden mit 0,25 Grm. Kieselsäure und 0,115 Grm. Thonerde; für die eben angegebenen Formeln dieser Verbindungen ist dies 0,0357 Grm. Kalk zu viel. In dem analysirten unlöslichen Rückstand berechnet sich für die Formeln: $3CaO, 2SiO_3$ und CaO, Al_2O_3 die Quantität des Kalkes auf 0,255 Grm., gefunden sind 0,298 Grm., also ebenfalls 0,043 Grm. zu viel.

Um daher festzustellen, wie viel Kalk nach *vollendeter* Zersetzung eines Portland-Cementes durch Wasser mit Kieselsäure und Thonerde verbunden bleibt, wurden in den folgenden zwei Cementen die Quantitäten des Wassers, der Kohlensäure und des freien Kalkhydrats bestimmt. Durch Subtraction der mit Wasser und mit Kohlensäure verbundenen Mengé Kalk von der im erhärteten Cement

enthaltenen Gesammtmenge wurde gefunden, wie viel Kalk mit Kieselsäure und mit Thonerde verbunden geblieben war. Die Zusammensetzung der erhärteten Cemente ist aus der Zusammensetzung der frischen Cemente berechnet worden.

Zur Bestimmung des Kalkhydrats wurde das fein pulverisirte erhärtete Cement 3 Stunden bei 60—70° C. mit einer Lösung von krystallisirtem salpetersauren Ammoniak in absolutem Alkohol unter Abhaltung der Luft digerirt. Das Kalkhydrat nebst wenig Thonerde wurde gelöst, abfiltrirt und der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und aus der concentrirten Lösung erst die Thonerde durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak, sodann der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende.

VIII.

Das Cement war in Form einer etwa $^1/_4$ Zoll dicken Platte der Einwirkung von Luft und Wasser ein Jahr lang ausgesetzt.

Wasser	10,81	p. C.
Kohlensäure	5,51	„
Kalk	43,60	„
Thonerde	10,10	„
Kieselsäure	23,00	„

Durch salpetersaures Ammoniak in absolutem Alkohol wurden gelöst:

9,17 p. C. Kalk
0,80 „ Thonerde

Hiernach vertheilt sich der im erhärteten Cement enthaltene Kalk, wie folgt:

9,17 p.C. Kalk mit Wasser
7,01 „ „ „ 5,51 p.C. Kohlensäure
27,42 „ „ „ 9,3 „ Thonerde
23,0 „ Kieselsäure
43,6

23 Gewichtstheile Kieselsäure und 9,3 Gewichtstheile Thonerde erfordern, um $3CaO, 2SiO_3$ und CaO, Al_2O_3 zu bilden, 26,2 Gewichtstheile Kalk, gefunden sind 27,42.

Ein anderes unter denselben Bedingungen wie VIII. erhärtetes Cement enthielt:

IX.

Wasser	17,01	p. C.
Kohlensäure	8,71	„
Kalk	45,50	„
Thonerde	8,20	„
Kieselsäure	17.03	„

Durch salpetersaures Ammoniak in absolutem Alkohol wurden gelöst:

13,50 p. C. Kalk
0,20 „ Thonerde

Die Gesammtmenge des Kalkes vertheilt sich demnach:

13,50	p. C.	Kalk	mit	Wasser	
11,09	„	„	„	8,71 p. C.	Kohlensäure
20,91	„	„	„	8,00 „	Thonerde
				17,03 „	Kieselerde
45,5					

Die Verbindungen $3CaO, 2SiO_3$ und CaO, Al_2O_3 erfordern 19,91 Theile Kalk, gefunden sind 20,91.

Die Quantitäten Kalk, welche in den erhärteten Cementen VIII. und IX. mit Kieselsäure und Thonerde vereinigt gefunden worden sind, betragen mehr, als den angenommenen Formeln $3CaO, 2SiO_3$ und CaO, Al_2O_3 entspricht. Da man jedoch auf nassem Wege Kieselsäure und Thonerde mit Kalk nur zu diesen Verbindungen vereinigen kann, so glaube ich annehmen zu müssen, dass sich dieselben auch als Endresultat der Einwirkung von Wasser auf Portland-Cement herstellen. Die Verbindung CaO, Al_2O_3 wird durch Kohlensäure zerlegt, sie muss aber so lange in erhärteten Portland-Cementen als bestehend angenommen werden, als noch Kalkhydrat in denselben enthalten ist. Die Thonerde, welche beim Digeriren mit einer Lösung von krystallisirtem salpetersauren Ammoniak in absolutem Alkohol gelöst wurde, rührt jedenfalls von bereits zerlegtem Kalkaluminat her. Das durch den Kalk frei gewordene Ammoniak hielt dieselbe in Weingeist gelöst. Auf Zusatz von Wasser erfolgte ein starkes Opalisiren der Flüssigkeit und nach einiger Zeit Abscheidung von Flocken.

Was die Methode der Bestimmung des in erhärteten Cementen enthaltenen Kalkhydrats durch eine alkoholische

Lösung von salpetersaurem Ammoniak anbelangt, so habe ich darüber folgende Versuche gemacht.

Kalkhydrat wird leicht und vollständig gelöst.

Schlemmkreide giebt nur Spuren von Kalk an die Lösung ab.

Frisch bereitetes Portland-Cement wird etwas zersetzt. Nach 20stündigem Digeriren unter Luftabschluss bei 60 bis 70° C. wurden gelöst:

aus Cement VI. 4,2 p. C. Kalk,
„ „ VIII. 4,02 „ „

Dieselben Cemente erzeugten, 48 Stunden mit absolutem Alkohol digerirt, keine alkalische Reaction des Alkohols, was für die Abwesenheit von freiem Kalk in denselben spricht.

Diese geringe Einwirkung auf die durch Wasser leicht zersetzbaren Kalkverbindungen berechtigt zu der Annahme, dass die in einem *erhärteten* Portland-Cement bestehenden Kalkverbindungen mit Kieselsäure und Thonerde von einer alkoholischen Lösung des salpetersauren Ammoniaks nicht verändert werden. Die Methode der Bestimmung des Kalkhydrats kann also als genügend betrachtet werden.

Digerirt man die frischen oder erhärteten Cemente mit einer *wässrigen* Lösung des salpetersauren Ammoniaks, so geht die Zersetzung der Kalkverbindungen sehr bald weiter.

Cement VIII., frisch, 2 St. bei 90° C. verlor = 26,3 p. C. Kalk.
„ IX. erhärtet, do. = 24,3 „ „
„ IX. „ do. nach der Behandlung mit alkoholischer Lösung = 11,2 „ „

Ein interessantes Verhalten zeigte folgendes Cement, von welchem ich den durch Wasser sich ausscheidenden Kalk in derselben Weise zu bestimmen suchte, wie bei Cement VIII. Das Cement enthielt: Kali 1,9 p. C., Natron 1,5 p. C., Kalk 61,1 p. C., Eisenoxyd 4 p. C., Thonerde 5,1 p. C., Kieselsäure 25,7 p. C. 1 Grm. dieses sehr dichten Cementpulvers verwandelte sich, etwa 12 Tage unter Wasser gebracht, in lauter weisse Flocken, welche etwa

den vierten Theil eines Liters an Raum einnahmen. Das Wasser enthielt Kalk gelöst, und zwar

nach 4 Tagen	0,049 Grm.	= 4,9 p. C.
nach weitern 30 Tagen	0,130 „	= 13,0 „
	0,179 Grm.	= 17.9 p. C.

Die Flocken enthielten nach dem Glühen in 0,757 Grm.: Kali 0,009 Grm., Kalk 0,414 Grm.; Eisenoxyd plus Thonerde 0,089 Grm., Kieselsäure 0,235 Grm.; Sand 0,009 Grm.

Gehalt an Bittererde ist in Portland-Cementen nachtheilig. Der Grund davon liegt darin, dass 3 basische Bittererde-Kalk-Silicate durch Wasser nicht zerlegt werden. Der Batrachit, eine Verbindung von $3CaO, SiO_3 + 3MgO, SiO_3$, bleibt in Wasser unverändert.

Zum Schluss erlaube ich mir noch einige wenige Andeutungen über den bei der Fabrikation im Grossen einzuhaltenden Gang. Was die Wahl des Materials anbelangt, so ist darüber bereits früher das Nöthige gesagt worden; es möchte hier nur noch anzuführen sein, dass man statt des Feldspaths wohl eben so gut den Glimmer, so wie möglichst quarzfreie Granite und Gneise als Zuschläge anwenden kann, um den Gehalt des Cements an Alkalien zu erzielen. Um das Gemenge zu brennen, wird es zu Ziegeln geformt und diese an der Luft getrocknet. Der wichtigste Theil einer Cementfabrik sind aber offenbar die Oefen, die zum Brennen des Cements dienen. Sie müssen nicht nur eine sehr hohe, im ganzen Ofenraum möglichst gleich vertheilte Hitze hervorbringen lassen, sondern auch die Möglichkeit gewähren, die Temperatur zu reguliren und annähernd auf einem bestimmten Grad zu erhalten. Diesen Anforderungen entsprechen am vollständigsten die Porcellan-Oefen, und es würde daher auch diese Form der Oefen zum Brennen von Portland-Cement zu wählen sein.

Breslau, am 20. März 1856.

LXXXVII.

Ueber die Verbindungen des Wismuthoxyds mit der Chromsäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

No. III.

Giesst man in eine mässig concentrirte Auflösung von saurem chromsauren Kali eine nur wenig freie Säure enthaltende Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in der Weise ein, dass die saure chromsaure Alkalilösung in geringem Ueberschusse bleibt, so erhält man anfangs einen eigelben, flockigen, dem Schwefelarsen an Farbe ähnlichen Niederschlag, welcher jedoch nach einiger Zeit ruhigen Stehens sowohl seine Farbe, als seinen Zusammenhang ändert, nämlich orangeroth und dichter wird, so, dass das anfangs erhaltene voluminöse Präcipitat, welches kurz nach seiner Ausscheidung die Gefässe bis zur Hälfte ihres Raumes anfüllte, nach einiger Zeit kaum deren Boden bedeckt. Giesst man die fast neutrale salpetersaure Wismuthlösung in eine *warme* Auflösung von saurem chromsauren Kali, so geht diese Umwandlung der Farbe des Niederschlages schneller, fast augenblicklich von Statten. Man gewinnt, auf diese Art verfahren, ein schweres, deutlich krystallinisches Präcipitat, welches getrocknet in seinem äussern Ansehen dem Jodblei ähnelt, nur dass seine Farbe in Masse etwas fetter gelb ist; sonst aber aus gelben talkartigen Schüppchen besteht. Dieser Niederschlag ist in kaltem, wie kochendem Wasser fast absolut unlöslich, denn als ein grösserer Theil der bereiteten Masse mit nicht unbeträchtlichen Quantitäten destillirten Wassers längere Zeit gekocht wurde, war das von der unlöslich gebliebenen Masse abgelaufene Filtrat völlig farblos und gab mit keinem Reagens, selbst nach vorausgegangenem Eindampfen, eine Reaction einerseits auf Wismuthoxyd, wie andererseits auf Chromsäure oder Chromoxyd. Er lässt sich

bei 100 — 125° R. trocknen, ohne eine Zersetzung zu erleiden, beim Glühen jedoch färbt er sich tief schwarzgrün, ohne dass beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe zurückkehrte. Salpetersäure, wie Salzsäure im verdünnten, leichter in etwas concentrirtem Zustande, lösen das gelbe Salz ohne Schwierigkeit auf, die Auflösung besitzt eine dunkelgelbe Färbung und wird bei Zusatz von Wasser in der Weise getrübt, dass basisch-salpetersaures Wismuthoxyd, oder basisches Chlorwismuth sich ausscheidet. Eine Probe der Verbindung bei 110° C. getrocknet, ergab folgende Zusammensetzung:

Genommen	= 0,3250		
Gefunden Cr_2O_3	= 0,0752	BiO_3 =	0,2258
Entspricht CrO_3	= 0,09848		
In 100 Theilen	= 30,301	=	69,477

Diese procentische Zusammensetzung entspricht der Formel = $BiO_3, 2CrO_3$ und lässt erkennen, dass dies mittelst zweifach-chromsaurem Kali erhaltene Salz ganz dasselbe ist, wie jenes, welches man erhält, wenn man die gelbe, unter No. I. schon mitgetheilte Verbindung von der Formel $3BiO_3, 2CrO_3$ mittelst verdünnter Salpetersäure behandelt.

LXXXVIII.

Ueber die quantitative Abscheidung des Wismuthoxyds mittelst einer Auflösung von saurem chromsauren Kali.

Von

Dr. **Julius Löwe.**

Die vollständige Unlöslichkeit des chromsauren Wismuthoxyds von der Formel $BiO_3, 2CrO_3$ in kaltem und kochendem Wasser, so wie dessen constante Zusammensetzung, erschienen mir als zwei Eigenschaften desselben, welche es gestatten möchten, das Wismuthoxyd aus seinen

Auflösungen in Form dieser Verbindung quantitativ abzuscheiden. Obschon die jetzige quantitative Fällungsmethode des Wismuthoxyds als basisch-kohlensaures Salz mittelst einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bei sorgfältiger Ausführung recht befriedigende Resultate giebt, so hängt ihre Genauigkeit doch, wie ich bemerkt habe, von einigen Bedingungen ab, ohne deren genaue Beachtung diese Methode selbst mit bedeutenden Fehlerquellen behaftet sein kann. Einmal erfordert die vollständige Abscheidung des basisch-kohlensauren Wismuthoxyds ein längeres Erwärmen der Flüssigkeit, in welcher das Oxyd gelöst ist und ferner die Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittels, oder wenigstens bei der Nichtbeachtung der letzteren Vorsichtsmassregel, ein darauf folgendes so langes Erwärmen der Lösung, bis der Ueberschuss des präcipitirenden, wie theils lösenden Reagens durch dieses entfernt ist. Das genaue Einhalten dieser Bedingungen knüpft sich bei dieser Methode an keine auffallende, äussere Erscheinung, so dass man, um ihrer Erfüllung sicher zu sein, unter einem grösseren Aufwand von Zeit das gelinde Erhitzen der Flüssigkeit lieber durch mehrere Stunden andauern lässt. Diese mitgetheilte neue Methode zur Bestimmung des Wismuthoxyds hat den grossen Vorzug, dass sie schnell und leicht ausführbar ist und allen Anforderungen entspricht, welche man in Betreff der Genauigkeit an sie stellen kann. Noch wage ich nicht zu entscheiden, ob sie die bis jetzt übliche Methode nicht auch in dieser Beziehung übertrifft, dass sich das Wismuthoxyd ohne Fehlerquellen mittelst saurem chromsauren Kali sowohl aus einer salzsauren als schwefelsauren Lösung mit gewünschter Richtigkeit bestimmen lässt, was bekanntlich aus Grund der bei der Fällung gleichzeitig sich bildenden und sich mit ausscheidenden basischen Salze, bis jetzt nicht zulässig und ausführbar war. Durch fernere Versuche werde ich auch dieses zu prüfen bemüht sein und die Resultate zur weiteren Mittheilung bringen, vor der Hand hat diese neue Methode nur auf eine salpetersaure Wismuthlösung ihre Geltung. Bei ihrer Ausführung ist auf folgende Art zu operiren:

Die möglichst neutrale salpetersaure Wismuthoxydlösung, aus der man bei Gegenwart von zu viel freier Salpetersäure den Ueberschuss durch Abdampfen im Wasserbade entfernt, giesst man in eine in einer Porcellanschale befindliche warme Auflösung von reinem zweifachchromsauren Kali unter Umrühren ein, mit der zu beachtenden Vorsicht, dass das saure chromsaure Alkali in geringem Ueberschuss vorhanden bleibt. Das Schälchen, welches die Wismuthlösung enthielt, spült man mit etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser aus und giesst diese Antheile zu der anfänglichen chromsauren Alkalilösung hinzu. Der hierdurch entstandene Niederschlag muss durch seine ganze Masse orangegelb von Farbe und dicht sein, so dass sich die darüber befindliche rothgelbe Flüssigkeit in kürzester Zeit von ihm geklärt und gesondert hat. Erscheint das Präcipitat jedoch mehr eigelb und flockig, so dient dies als Beweis, wie ich gefunden, dass das chromsaure Alkali nicht im Ueberschusse vorhanden und für diesen Fall muss man den Rückstand mit einer neuen Menge genannter Lösung nachkochen. Immer ist ein zu grosser Ueberschuss des chromsauren Alkalis zu vermeiden, da dieser das Auswaschen etwas verzögert. Ausserdem ist es begreiflich schwierig, die Quantität des anzuwendenden chromsauren Alkalis anzugeben, da dieses sich mit nach dem Ueberschusse der vorhandenen freien Säure richtet. Man kocht nun den Inhalt der Schale unter stetem Umrühren, wodurch ein Stossen und Verspritzen der Flüssigkeit vermieden wird, ungefähr 8—10 Minuten auf, lässt den Niederschlag sich absetzen, was schnell geschieht, und decantirt die Flüssigkeit auf einem bei 100° C. getrockneten und, zwischen zwei mittelst der Klemme geschlossenen Uhrgläsern, gewogenen Filter ab. Den unlöslichen Rückstand in der Schale kocht man auf diese Weise noch 3—4 Mal in der Schale aus, sammelt, nachdem alle Flüssigkeit von dem Filter abgelaufen ist, denselben auf dem Filter, und wäscht ihn so lange mit heissem Wasser aus, als das aufgefangene Filtrat in Masse noch gelblich gefärbt erscheint. Ist diese Operation beendet und die Flüssigkeit von dem so gesammelten Niederschlage abge-

laufen, so hebt man das Filter mit Vorsicht aus dem Trichter heraus und legt es auf vielfach zusammengelegtes weiches Fliesspapier, damit ihm durch dieses letztere das adhärirende Wasser zum grössten Theile entzogen wird, ein Verfahren, welches ein schnelleres Trocknen des Filterinhaltes bezweckt und die Zeit der Bestimmung wesentlich abkürzt. Ueberhaupt ist dieser kleine Handgriff auch bei anderen Methoden zu empfehlen, namentlich bei den hydratischen Niederschlägen des Eisenoxydes, Chromoxydes etc., welche bekanntlich das anhängende Wasser schwierig abgeben. Wenn diese Ausführung nur mit einiger Geschicklichkeit geschieht, so ist ein Zerreissen des Filters nie zu befürchten, wenigstens ist sie mir niemals missglückt. Das so oberflächlich getrocknete Filter mit seinem Inhalte wird nun im Luftbade einer Temperatur von 112° R. ausgesetzt, und nachdem alle Feuchtigkeit bei diesen Wärmegraden ausgetrieben, wiegt man es zwischen den gut verschlossenen und unter dem Exsiccator erkalteten Uhrgläsern. Zieht man das anfängliche Gewicht der beiden Uhrgläser, der Klemme und des leeren Filters von der erhaltenen Zahl der zweiten Wägung ab, so giebt der bleibende Rest das Gewicht des entstandenen chromsauren Wismuthoxyds an. Da nun das orangegelbe Salz von der Formel $BiO_3, 2CrO_3$ in 100 Th. der Theorie nach 69,586 Th. Wismuthoxyd enthält, so lässt sich nach diesem quantitativen Verhältnisse leicht die Menge des Oxydes in der gefundenen Salzmenge berechnen und in einer quantitativ untersuchten Auflösung oder Legirung dieses oder das Metall in Procenten ermitteln. Um Belege für die Richtigkeit dieser Methode zu geben, habe ich mehrere Versuche mit bestimmten Mengen von reinem Wismuthoxyd gemacht, deren Ergebniss ich in folgender Tabelle, der besseren Uebersicht wegen, zusammenstelle.

Vers.	Genomm. BiO_3	Gefunden $BiO_3, 2CrO_3$	Berechnet BiO_3	Differenz.
I.	= 0,3002	= 0,4308	= 0,2998	= —0,0004
II.	= 0,7514	= 1,0862	= 0,7558	= +0,0044
III.	= 0,7906	= 1,1300	= 0,7864	= —0,0042
IV.	= 0,9692	= 1,3880	= 0,9659	= — 0,0033

Nicht allein das orangerothe Salz von angegebener Zusammensetzung, sondern auch das gelbe von der Formel $3BiO_3, 2CrO_3$ lässt sich zur quantitativen Bestimmung des Wismuthoxyds unter denselben Bedingungen anwenden; das gefundene und berechnete Oxyd fällt nur hierdurch leicht etwas zu hoch aus, indem es sich, wie ich durch Versuche gefunden, erst beim Glühen vollständig wasserfrei erhalten lässt und daher der gefundene Ueberschuss somit wahrscheinlich dem Antheile des Wassers zufällt. Ausserdem ist das saure chromsaure Kali ein Salz, welches sich durch seine schöne Krystallisation leichter rein erhalten lässt, als das gelbe und der durch dasselbe in der Wismuthlösung erzeugte Niederschlag ist ausserdem schwerer, setzt sich besser ab und kann deshalb leichter ausgewaschen werden.

Die Versuche mit neutralem chromsauren Kali führten zu folgenden Resultaten:

Vers.	Genomm. BiO_3	Gefunden $3BiO_3, 2CrO_3$	Berechnet BiO_3	Differenz.
I.	= 0,7120	= 0,8306	= 0,7249	+0,0129
II.	= 0,7020	= 0,8200	= 0,7157	+0,0137
III.	= 0,400	= 0,477	= 0,4163	+0,0163

Als 0,6008 Grm. des gelben, bei 110° getrockneten Salzes in einem Porcellantiegel zum Glühen erhitzt wurden, verloren dieselben 0,0062 Grm. an Gewicht = 1,032 p. C., welcher Verlust nur Feuchtigkeit sein konnte. Man könnte wohl das durch die Fällung erhaltene gelbe Salz zum Glühen erhitzen und dann erst den Wismuthoxydgehalt daraus berechnen. Jedenfalls verlangte diese Operation eine vollständige Reinigung des Filters von dem Gehalt des Salzes und ein isolirtes Verbrennen desselben, wenn durch Reduction der verkohlenden Filtertheile kein grösserer Gewichtsverlust eintreten soll.

Durch die Synthese ist wenigstens die Richtigkeit der Analyse der beiden Salze bestätigt, welche ich bereits in diesem Journal zur Mittheilung brachte. Ich zweifle nicht, dass diese Salze sich nicht nur zur quantitativen Bestimmung des Wismuthoxyds für die Gewichtsanalyse, sondern auch zur Maassanalyse eignen. Versuche, welche ich über

diesen Gegenstand bereits begonnen, werden darüber Aufschluss ertheilen und ich behalte mir deshalb vor, auf diesen Gegenstand hier wieder zurückzukommen.

LXXXIX.

Ueber die quantitative Trennung des Wismuthoxydes von dem Cadmiumoxyde mittelst saurem chromsauren Kali.

Von

Dr. Julius Löwe.

Wie aus schon Mitgetheiltem hervorgeht, wird eine Auflösung von Wismuthoxyd vollständig durch eine überschüssige Auflösung von saurem chromsauren Kali ausgefällt. Cadmiumoxyd hingegen erzeugt mit der chromsauren Alkalilösung keine Fällung, weder in der Wärme noch nach längerem Stehen. Somit eignet sich das saure chromsaure Kali zur quantitativen Trennung beider Oxyde. Nur darf die Lösung beider Oxyde auch hier nicht zu viel freie Säure enthalten, um einen zu grossen Ueberschuss der chromsauren Alkalilösung zu vermeiden, welcher schon früher erwähnte Nachtheile mit sich führt. Für diesen Fall sucht man also den zu grossen Ueberschuss der Säure im Wasserbade theilweise zu entfernen, und giesst, nachdem dieses geschehen, die nur schwach saure Auflösung beider Oxyde unter Umrühren in die Auflösung des sauren chromsauren Alkalis ein. Die über dem entstandenen Niederschlage befindliche Flüssigkeit wird durch Decantiren auf ein gewogenes Filter entfernt, das Präcipitat mehrmals mit Wasser ausgekocht und so weiter verfahren, wie dieses bereits bei der quantitativen Bestimmung des Wismuthoxyds mittelst saurem chromsauren Kali mitgetheilt wurde. Das von dem orangegelben chromsauren Wismuthoxyd ablaufende cadmiumhaltige Filtrat fängt man am besten in

einer geräumigen Porcellanschale auf, erhitzt die gesammte Lösung zum Kochen oder dampft sie bei einem zu grossen Volumen erst ab und fällt aus ihr das Cadmiumoxyd, wie gewöhnlich mittelst einer Auflösung von reinem kohlensauren Kali. Da durch diese letztere Operation das vorhandene saure chromsaure Kali unter Entweichung von Kohlensäure in neutrales Salz übergeht, so muss der Zusatz der kohlensauren Alkalilösung in kleinen Antheilen erfolgen, um einem Verluste durch Verspritzen in der offenen Schale vorzubeugen. Das weitere Verfahren zur Bestimmung dieses letzten Oxydes darf als bekannt vorausgesetzt werden. Durch diese Methode wurden folgende Resultate erhalten:

Vers.	Genomm. BiO_3	Gefunden $BiO_3, 2CrO_3$	Berechnet BiO_3	Differenz
I.	= 0,7896	= 1,1406	= 0,7936	= +0,0040
II.	= 1,2840	= 1,8400	= 1,2803	= — 0,0037

Vers.	Genomm. CdO	Gefunden CdO	Differenz
I.	= 0,1880	= 0,1858	= 0,0022
II.	= 0,3978	= 0,3958	= 0,0020

XC.

Ueber die Verbindungen der Phosphor-Molybdänsäure mit einigen Basen*).

Von

Dr. **Max Seligsohn.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium von Fr. L. Sonnenschein in Berlin.)

In Betreff der innern Constitution des gelben, aus Phosphorsäure, Molybdänsäure und Ammoniak bestehenden Niederschlags hatten zuerst Svanberg und Struve die

*) Auszug aus der Inaugural-Dissertation: *De acidi phosphorico-molybdici in nonnullas bases actione. Berol. 1856.*

Ansicht aufgestellt: dass derselbe seiner Zusammensetzung nach als fünffach-molybdänsaures Ammoniak zu betrachten sei und die Gegenwart der geringen Menge Phosphorsäure nur dazu diene, die Molybdänsäure in einen andern allotropischen Zustand überzuführen. Der constante procentische Gehalt der Phosphorsäure wurde von Sonnenschein jedoch, abgesehen von der hier unzulässigen Annahme des Allotropismus, als entscheidender Grund dafür angesehen, dass die Phosphorsäure als wesentlicher Bestandtheil der Verbindung zu betrachten sei. Da eine Ammoniak-Bestimmung bisher nicht direct ausgeführt war und eine nochmalige genaue Ermittlung der einzelnen Bestandtheile wegen der Fehlerquellen, welche die früher angewandten Methoden enthielten, sich als nothwendig herausstellte, so erschien es mir von Interesse: diese Untersuchungen, welche ich im Laboratorium des Herrn Dr. Sonnenschein ausführte, wieder aufzunehmen.

Phosphorsaures, molybdänsaures Ammoniak.

Der Niederschlag wurde auf die Weise dargestellt, dass die durch Zusammenschmelzen von Gelbbleierz mit kohlensaurem Natron erhaltene Masse mit Wasser digerirt, das Filtrat hierauf mit Salzsäure und etwas Salpetersäure übersättigt wurde. Die sich hierbei ausscheidenden molybdänsauren Salze wurden abfiltrirt und das Filtrat mit Salmiak versetzt*). Durch Zusatz von phosphorsaurem Natron schied sich der gelbe Niederschlag reichlich ab. Derselbe wurde bei 100° getrocknet und zur Analyse verwandt. Um bei Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile jeden möglichen, durch Reduction oder Verflüchtigung von Molybdänsäure entstehenden Verlust zu vermeiden, wurde ein Theil des Niederschlags mit einer gewogenen Menge stark geglühtem kohlensäurefreien Bleioxyd innig gemengt, hierauf zu dem schwach geglühten Gemenge einige Krystalle von trocknem salpetersauren Ammoniak gesetzt. Mit Beob-

*) Bei dieser Behandlung entstand eine schwache Trübung, die von einem geringen Gehalt des Gelbbleierzes an Phosphorsäure herrührte.

achtung der bei dieser Bestimmungsmethode angegebenen Vorsichtsmaassregeln*) wurde aus der zuletzt stark geglühten Masse die Quantität der flüchtigen Bestandtheile bestimmt. Die Trennung der Molybdänsäure und Phosphorsäure wurde durch Magnesiamixtur erreicht. Die Molybdänsäure wurde mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, der wohlgetrocknete Niederschlag mit einer gewogenen Menge stark geglühten Bleioxyds gemischt und bis zur vollständigen Verjagung des Quecksilbers einer starken Glühhitze ausgesetzt. Um eine etwa stattgehabte Reduction zu beseitigen, wurde, ganz wie bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile, zur geglühten Masse trocknes salpetersaures Ammoniak hinzugesetzt und alsdann wiederum stark geglüht. Die Ammoniakbestimmung wurde durch Zersetzung der Substanz mit Natronkalk im Verbrennungsrohre ausgeführt; das erhaltene Ammoniak theils aus dem Platin des Platinsalmiaks, theils aus dem bei 100° getrockneten Salmiak berechnet.

1. 0,560 Grm. gaben 0,032 Grm. flüchtige Bestandtheile = 5,714 p. C.
2. 1,442 Grm. gaben 0,078 = 5,409 „
3. 2,125 „ „ 0,125 = 5,882 „
4. 0,597 „ „ 0,032 = 5,360 „
5. 0,950 „ „ 0,055 = 5,789 „
6. 0,794 „ „ 0,049 = 6,171 „

Mittel: 5,761 p. C. flüchtige Bestandtheile.

7. 2,341 Grm. gaben 0,3321 Platin = 0,0872 $\dot{N}H_4$ = 3,587 p. C. $\dot{N}H_4$
8. 2,050 Grm. gaben 0,150 Grm. Salmiak = 0,0729 $\dot{N}H_4$ = 3,555 „ $\dot{N}H_4$

Mittel: 3,570 p. C. $\dot{N}H_4$

*) Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. 1853. S. 185

9. 2,663 Grm. gaben 0,131 Grm. $2\dot{M}g,\ddot{\dot{P}} = 0{,}0832\ \ddot{\dot{P}}$
$= 3{,}124$ p. C. $\ddot{\dot{P}}$

10. 0,739 Grm. gaben 0,039 Grm.
$2\dot{M}g,\ddot{\dot{P}} = 0{,}0249\ \ddot{\dot{P}}$ $= 3{,}369$ „ $\ddot{\dot{P}}$

11. 1,550 Grm. gaben 0,074 Grm.
$2\dot{M}g,\ddot{\dot{P}} = 0{,}0473\ \ddot{\dot{P}}$ $= 3{,}032$ „ $\ddot{\dot{P}}$

Mittel: 3,142 p. C. $\ddot{\dot{P}}$

12. 0,739 Grm. gaben 0,669 Grm. $\ddot{M}o = 90{,}520$ p. C. $\ddot{M}o$
13. 1,550 „ „ 1,440 „ $\ddot{M}o = 90{,}967$ „ $\ddot{M}o$

Mittel: 90,744 p. C. $\ddot{M}o$

	Berechnet.		Berechnet in 100 Th.
60 At. $\ddot{M}o$	$= 60 \times 876$	$= 52500{,}00$	90,639
2 „ $\ddot{\dot{P}}$	$= 2 \times 892{,}04$	$= 1784{,}08$	3,095
6 „ $N\dot{H}_4$	$= 6 \times 325{,}06$	$= 1956{,}36$	3,353
15 „ $\dot{H}$	$= 15 \times 112{,}5$	$= 1687{,}50$	2,913
		57921,94	100,000

Gefunden in 100 Th. (im Mittel).

	I.	II.
$\ddot{M}o$	= 90,744	
$\ddot{\dot{P}}$	= 3,142	
$N\dot{H}_4$	= 3,570	5,761
$\dot{H}$	= 2,544 (Verl.)	
	100,000	

Ich habe aus Gründen, die ich weiter unten beim Natronsalz näher bezeichnen werde, aus den erhaltenen Resultaten folgende Formel aufzustellen versucht:

$$2(3N\dot{H}_4,\ddot{\dot{P}}) + 15(\dot{H},4\ddot{M}o)$$

so dass der gelbe Niederschlag als ein Doppelsalz zweier Säuren zu betrachten wäre*).

*) Als ich diese Untersuchung bereits beendigt, fand ich in Wittstein's Vierteljahresschrift eine Analyse dieses Niederschlages von E. Nutzinger (Bd. IV, Heft 4, S. 549), deren Resultate mit den obigen nicht übereinstimmen. Herr Nutzinger stellt 3 Formeln auf, von denen die letzte die Annahme enthält, dass der gelbe Nie-

Natronsalz, aus dem gelben Niederschlage dargestellt.

Behandelt man den gelben Niederschlag mit dem Ueberschusse einer verdünnten Lösung von essigsaurem Natron, so löst sich derselbe darin vollständig auf. Beim weiteren Eindampfen der Lösung bis zu einem bestimmten Concentrationsgrade gesteht dieselbe plötzlich zu einem Magma von glänzenden Krystallen, die mit Alkohol auf einem Filter so lange ausgewaschen wurden, bis das Filtrat auf Platinblech keinen festen Rückstand hinterliess. Die beim Eindampfen entweichenden Dämpfe wurden abdestillirt; sie bestanden aus Essigsäure mit einer geringen Beimengung von Ammoniak. Die getrocknete krystallinische Masse erscheint unter dem Mikroskope als ein Aggregat von feinen, asbestähnlichen Nadeln, deren Krystallform sich nicht näher bestimmen lässt. Sie ist unlöslich in Alkohol, löslich in einem Ueberschusse kochenden Wassers, dem sie alsdann eine saure Reaction ertheilt. Uebergiesst man dieses Salz mit Säuren, so scheidet sich, besonders beim Erwärmen, sogleich der gelbe Niederschlag aus. Beim Glühen schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten krystallinisch mit gelber Farbe. Als Bestandtheile desselben ergaben sich: Molybdänsäure, Phosphorsäure, Ammoniak und Natron. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurde auf die Weise ausgeführt, dass zuerst die Molybdänsäure als Schwefelmolybdän gefällt und abfiltrirt, hierauf im Filtrat die Phosphorsäure durch eine gewogene Menge Eisenoxyd bestimmt wurde. In der vom basisch-phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Natron als schwefelsaures Natron bestimmt. In einer besonderen Analyse wurde die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur, die Molybdänsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul (in derselben Weise, wie im gelben Niederschlage) bestimmt. Die flüchtigen Bestandtheile wurden durch Glühen des Salzes, der Ammo-

---

derschlag eine Doppelverbindung von *pyrophosphorsaurem* und *achtundvierzigfachem* molybdänsauren Ammoniak sei, nach der Formel:

$$2(2\dot{N}H_4 + \ddot{\dot{P}}) + (\dot{N}H_4 + 48\ddot{M}o).$$

niakgehalt durch Zersetzung der Substanz mit Natronkalk ermittelt.

1. 0,721 Grm. gaben 0,031 Grm. $2\dot{M}g,\ddot{\dot{P}} = 0{,}0198\ \ddot{\dot{P}}$ = 2,746 p. C.

und 0,591 Grm. $\ddot{M}o = 81{,}989$ p. C. $\ddot{M}o$.

2. 0,363 Grm. gaben 0,017 Grm. $2\dot{M}g,\ddot{\dot{P}} = 0{,}0104\ \ddot{\dot{P}}$ = 2,865 p. C.

und 0,299 Grm. $\ddot{M}o = 82{,}390$ p. C.

3. 0,616 Grm. gaben bei Anwendung einer gewogenen Menge Eisenoxyd;

0,017 Grm. $\ddot{\dot{P}} = 2{,}759$ p. C. $\ddot{\dot{P}}$

und 0,134 Grm. schwefels. Natron = 0,059 Natron = 9,577 p. C. Natron.

4. 0,740 Grm. gaben vermittelst Eisenoxyd:

0,0193 Grm. $\ddot{\dot{P}} = 2{,}608$ p. C. $\ddot{\dot{P}}$

und 0,157 schwefelsaures Natron = 0,069 Natron = 9,320 p. C. Natron.

5. 0,891 Grm. gaben (mit Eisenoxyd verbunden):

0,0236 Grm. $\ddot{\dot{P}} = 2{,}640$ p. C. $\ddot{\dot{P}}$

und 0,187 schwefelsaures Natron = 0,0815 Natron = 9,146 p. C. Natron.

6. 0,236 Grm. gaben beim Glühen 0,015 Grm. flüchtige Bestandtheile = 6,350 p. C.

7. 0,1775 Grm. gaben beim Glühen 0,011 Grm. flüchtige Bestandtheile = 6,20 p. C.

8. 0,764 Grm. gaben bei der Zersetzung mit Natronkalk im Verbrennungsrohre 0,051 Grm. Salmiak = 0,0247 $\dot{N}\dot{H}_4$ = 3,230 p. C. $\dot{N}\dot{H}_4$.

		Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
$\ddot{M}o$	=	82,390	81,989	—	—	—
$\ddot{\dot{P}}$	=	2,865	2,746	2,759	2,608	2,646
$\dot{N}a$	=	—	—	9,577	9,320	9,146
$\dot{N}\dot{H}_4$	=	3,230	6,20	6,350	—	—
$\dot{H}$	=	—			—	—

		Berechnet.		In 100 Th.
60 At.	$\ddot{M}o$	= 60 × 875	= 52500,00	81,940
2 „	$\ddot{\ddot{P}}$	= 2 × 892,04	= 1784,08	2,786
15 „	$\dot{N}a$	= 15 × 387,44	= 5811,60	9,228
6 „	$\dot{N}\dot{H}_4$	= 6 × 325,06	= 1950,36	3,040
18 „	$\dot{H}$	= 18 × 112,50	= 2025,00	3,006
			64071,04	100,000

Diese Verbindung lässt sich als ein Doppelsalz bezeichnen und zwar von vierfach molybdänsaurem Natron und basisch-phosphorsaurem Ammoniumoxyd nach der Formel:

$$2(3\dot{N}\dot{H}_4, \ddot{\ddot{P}}) + 15(\dot{N}a, 4\ddot{M}o) + 18\dot{H}.$$

Die Uebereinstimmung zwischen der Zusammensetzung des Natronsalzes und der oben erwähnten des gelben Niederschlags gab zu der Vermuthung Veranlassung, dass derselbe ein Doppelsalz von basisch-phosphorsaurem Ammoniak und einem sauren molybdänsauren Salze sei, worin die Basis durch Wasser vertreten ist. Das Natronsalz zeigt von dieser Zusammensetzung nur die Verschiedenheit, dass das Wasser des vierfach-molybdänsauren Salzes im gelben Niederschlage hier durch Natron ersetzt ist und dass es ausserdem noch Krystallwasser enthält. Nur die Abweichung, welche der gelbe Niederschlag von den gewöhnlichen stöchiometrischen Verhältnissen der Bestandtheile einer Verbindung macht, rechtfertigt die Annahme obiger Formeln. Beispiele von Verbindungen, welche in Beziehung der stöchiometrischen Verhältnisse einige Aehnlichkeit mit dem gelben Niederschlage zeigen, habe ich in meiner Dissertation (pag. 16—21) ausführlicher behandelt.

Kalisalz, aus dem gelben Niederschlage dargestellt.

Wird der gelbe Niederschlag mit einem Ueberschusse von essigsaurem Kali digerirt und die entstandene Lösung weiter eingedampft, so scheidet sich während einer starken Entwickelung von Essigsäure ein weisses Pulver ab, das auf dieselbe Weise wie das Natronsalz weiter behandelt und alsdann bei 100° getrocknet zur Analyse verwandt wurde. Es unterscheidet sich vom entsprechenden Natron-

lz durch seine weniger krystallinische Structur, schmilzt im Glühen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. it Säuren behandelt scheidet es, besonders wenn die Einrkung in der Wärme stattgefunden, den gelben Niederhlag sogleich ab. Die Untersuchungsmethode war dielbe, wie die beim Natronsalze angewandte.

1. 0,8695 Grm. gaben beim Glühen:
   0,042 flüchtige Bestandtheile = 4,830 p. C.
   ferner 0,024 Grm. $\ddot{\dot{P}}$ = 2,760 p. C. $\ddot{\dot{P}}$
   und 0,218 schwefels. Kali = 0,117 Kali = 13,456 p. C. $\dot{K}$.
2. 0,650 Grm. gaben beim Glühen:
   0,0331 flüchtige Bestandtheile = 5,090 p. C.
   ferner 0,029 Grm. $2\dot{M}g, \ddot{\dot{P}}$ = 0,0185 Grm. $\ddot{\dot{P}}$ = 2,846 p. C $\ddot{\dot{P}}$
   und 0,516 Grm. $\ddot{M}o$ = 79,380 p. C. $\ddot{M}o$.
3. 0,745 Grm. gaben bei der Zersetzung der Substanz mit Natronkalk 0,0775 Grm. Platin = 0,0202 $\dot{N}\dot{H}_4$ = 2,711 p. C. $\dot{N}\dot{H}_4$.

		Gefunden.	
$\ddot{M}o$	= 79,380	—	—
$\ddot{\dot{P}}$	= 2,846	2,760	—
$\dot{K}$	= —	13,456	—
$\dot{N}\dot{H}_4$ =	5,090	4,830	2,711
$\dot{H}$ =			—

	Berechnet.	In 100 Th.
60 At. $\ddot{M}o$	= 52500,00	79,04
2 „ $\ddot{\dot{P}}$	= 1784,08	2,68
15 „ $\dot{K}$	= 8832,90	13,28
6 „ $\dot{N}\dot{H}_4$	= 1950,36	2,95
12 „ $\dot{H}$	= 1350,00	2,05
	66417,34	100,00

Aus dieser gefundenen atomistischen Zusammensetzung sst sich für das Kalisalz die dem Natronsalz entsprechende ormel aufstellen:

$$2(8\dot{N}\dot{H}_4, \ddot{\dot{P}}) + 15(\dot{K}, 4\ddot{M}o) + 12\dot{H}.$$

Verbindung des gelben Niederschlages mit Baryt.

Bei der Behandlung des gelben Niederschlages mit dem Ueberschusse einer Lösung von essigsaurem Baryt scheidet sich bei längerem Kochen, indem Essigsäure entweicht, ein weisses Pulver ab, dessen Reindarstellung auf gleiche Weise, wie beim Natron-[illegible]salz ausgeführt wurde. Das bei 100° getrocknete Salz, welches mit den oben erwähnten die Eigenschaft theilt, mit Säuren übergossen den gelben Niederschlag abzuscheiden, wurde zur näheren Bestimmung der Bestandtheile der Analyse unterworfen.

Der Glühverlust wurde als Ammoniumoxyd angesehen, das geglühte Pulver hierauf mit der dreifachen Menge kohlensauren Natrons geschmolzen und der beim Digeriren der geschmolzenen Masse mit Wasser ungelöst bleibende kohlensaure Baryt abfiltrirt und in bekannter Weise bestimmt. Im Filtrat wurde durch Magnesiamixtur die Phosphorsäure gefällt.

1. 0,879 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben:
   0,570 kohlensauren Baryt = 0,442 Baryt = 50,284 p. C. $\dot{Ba}$.
2. 2,0085 Grm. verloren beim Glühen:
   0,031 [illegible] = 1,543 p. C.
   ferner 0,043 Grm. $2\dot{Mg},\ddot{P} = 0,0273\ \ddot{P} = 1,36$ p. C. $\ddot{P}$
   und 1,305 Grm. kohlensauren Baryt = 1,0136 Baryt = 50,46 p. C. $\dot{Ba}$.
3. 1,444 Grm. verloren beim Glühen:
   0,024 Grm. = 1,662 p. C.

	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$\ddot{Mo}$	= 46,518 (Verlust)	—	—
$\dot{Ba}$	= 50,460	50,284	—
$\ddot{P}$	= 1,360	—	—
$\dot{NH_4}$	= 1,662	—	1,543
	100,000		

Dieses Barytsalz stimmt in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften genau mit dem Salze überein, welches Svanberg und Struve*) erhielten, als sie eine ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlags mit Chlorbaryum behandelten. Versucht man, den geringen Gehalt von Phosphorsäure und Ammoniumoxyd in die Bestandtheile e[illegible]emischen Formel aufzunehmen, so erhält man.

		Berechn.	In 100 Th.	Svanberg und Struve fanden in 100 Th.
30 At.	$\ddot{M}o$	= 26250,00	46,175	46,769
30 „	$\dot{B}a$	= 28719,60	50,505	50,543
1 „	$\ddot{\dot{P}}$	= 892,04	1,570	1,087
3 „	$\dot{N}H_4$	= 975,18	1,750	1,601
		56836,82	100,000	100,000

Formel: $30(\dot{B}a, \ddot{M}o) + (3\dot{N}H_4, \ddot{\dot{P}})$

Verbindung des gelben Niederschlags mit Bleioxyd.

Die Darstellungsweise dieser Verbindung war dieselbe, welche ich beim Barytsalze erwähnt habe. Um die Einwirkung der Luft auf das essigsaure Bleioxyd zu verhindern, wurde dasselbe mit dem gelben Niederschlage in einen Glaskolben gebracht; dieser letztere war mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen eine in eine enge Oeffnung auslaufende Glasröhre hindurchging. Das beim Kochen gebildete weisse Pulver zeigt die Erscheinung der Farbenveränderung, sobald es mit Säuren behandelt wird, und nach einiger Zeit scheidet sich der gelbe Niederschlag daraus ab.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes wurde in der Weise ausgeführt, dass zuerst durch Glühen der Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen bestimmt wurde. Hierauf wurde das durch Digeriren dieses Salzes mit Schwefelammonium ungelöst bleibende Schwefelblei abfiltrirt und als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt. In dem vom Schwefelwasserstoff befreiten Filtrat wurde die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur bestimmt.

*) Svanberg und Struve, dies. Journ. XLIV, S. 299.

1. 0,879 Grm. gaben:
   0,011 Glühverlust = 1,251 p. C.
   ferner 0,718 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,528 Bleioxyd = 60,068 p. C. Pb
   und 0,02 Grm. $2\dot{M}g,\ddot{\ddot{P}}$ = 0,0128 $\ddot{\ddot{P}}$ = 1,45 p. C. $\ddot{\ddot{P}}$.
2. 0,911 Grm. gaben:
   0,013 Glühverlust = 1,427 p. C.
   ferner 0,750 schwefels. Bleioxyd = 0,551 Bleioxyd = 60,480 p. C. Pb
   und 0,019 Grm. $2\dot{M}g,\ddot{\ddot{P}}$ = 0,0121 $\ddot{\ddot{P}}$ = 1,328 p. C. $\ddot{\ddot{P}}$.

	Gefunden. I.	II.
$\ddot{M}o$	= 37,231 (Verlust)	36,765 (Verlust)
$\dot{P}b$	= 60,068	60,480
$\ddot{\ddot{P}}$	= 1,450	1,328
$\dot{N}\dot{H}_4$	= 1,251	1,427
	100,000	100,000

		Berechnet.	In 100 Th.
30 At.	$\ddot{M}o$	= 26250,00	37,553
30 „	$\dot{P}b$	= 41839,50	59,794
1 „	$\ddot{\ddot{P}}$	= 892,04	1,260
3 „	$\dot{N}\dot{H}_4$	= 975,18	1,393
		69956,72	100,000

Arseniksaures-molybdänsaures Ammoniak.

Zu einer ammoniakalischen Lösung, welche etwas arseniksaures Natron und einen Ueberschuss an Molybdänsäure enthielt, wurde beim Kochen Salpetersäure hinzugesetzt. Sogleich schied sich der gelbe, Arseniksäure, Molybdänsäure und Ammoniak enthaltende Niederschlag ab.

Von den Bestandtheilen dieses Niederschlags war bisher nur die Arseniksäure näher bestimmt worden*). Ich

*) Die Bildung des arsenik-molybdänsauren gelben Niederschlags wurde zuerst von Sonnenschein beobachtet und beschrieben. Einige Jahre später machte Struve ebenfalls eine mit der vorherübereinstimmende Beobachtung darüber bekannt.

wandte bei der Analyse des bei 100° getrockneten Niederschlags die beim Niederschlage von phosphorsaurem molybdänsauren Ammoniak erwähnte Bestimmungsmethode an. Bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile muss hier, wo jede Reduktion einen Verlust durch Verflüchtigung von Arsenik zur Folge hat, das innige Gemenge von Bleioxyd und dem bei 100° getrockneten Niederschlage vor dem Glühen mit einigen Krystallen von salpetersaurem Ammoniak bedeckt werden. Die Arseniksäure wurde als arseniksaure Ammoniak-Magnesia bestimmt, der Gehalt an Ammoniak durch Zersetzung der Substanz mit Natronkalk im Verbrennungsrohre ermittelt.

1. 0,606 Grm. gaben:
   0,0365 flüchtige Bestandtheile = 6,026 p. C.
2. 0,652 Grm. gaben:
   0,038 flüchtige Bestandtheile = 5,837 p. C.
3. 0,7545 Grm. gaben:
   0,079 Grm. bei 100° getrocknete arseniksaure Ammoniak-Magnesia = 0,0476 Arseniksäure = 6,309 p. C.
4. 2,078 Grm. gaben:
   0,764 Grm. Platinsalmiak und 0,338 Grm. Platin = 0,0885 $\dot{N}\dot{H}_4$ = 4,258 p. C.

	Berechnet.	In 100 Th.
24 At. $\ddot{\dot{M}}o$	= 21000,00	= 87,182
1 „ $\ddot{\dot{A}}s$	= 1437,50	= 5,970
3 „ $\dot{N}\dot{H}_4$	= 975,18	= 4,048
6 „ $\dot{H}$	= 675,00	= 2,800
	24087,68	100,000

Gefunden.

	I.	II.	III.
$\ddot{\dot{M}}o$	= 87,666 (Verlust)	—	—
$\ddot{\dot{A}}s$	= 6,308	—	—
$\dot{N}\dot{H}_4$ =	6,026	4,258	—
$\dot{H}$ =		—	5,837
	100,000		

Es ist schwierig, aus diesem Resultate mit Bestimmtheit eine Formel abzuleiten. Folgende Formel, welche ich

für diese Verbindung aufzustellen versuchte, dient nur dazu, die Analogie dieser Verbindung mit der aus Phosphorsäure, Molybdänsäure und Ammoniak bestehenden darzuthun:

Formel: $(3\dot{N}H_4, \ddot{\ddot{A}}s) + 6(\dot{H}, 4\ddot{\ddot{M}}o)$.

Phosphorsaures-molybdänsaures Aethylamin.

Zur Darstellung des Aethylamins versuchte ich das von Gössmann*) neu angegebene Verfahren in Anwendung zu bringen, ohne dabei zu günstigen Resultaten zu gelangen. Die Quantität des erhaltenen Aethylamins war im Verhältniss zu dem angewandten Material so gering, dass ich zu einer andern Darstellungsweise genöthigt war.

Mit besserem Erfolg benutzte ich das von Hoffmann angegebene Verfahren zur Darstellung von Aethylamin (Anwendung von Jodäthyl und Ammoniak). Der gelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn eine salzsaure Aethylaminlösung zu einer sauren Lösung von Phosphorsäure-Molybdänsäure hinzugesetzt wird, unterscheidet sich nur durch die etwas hellere Farbe von dem entsprechenden ammoniakhaltigen Niederschlage.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag wurde, zur Verjagung des Aethylamins, mit kohlensaurem Natron innig gemengt und geglüht, die geglühte Masse bis zur Zerstörung des kohlensauren Natrons mit einem Ueberschuss von Salpetersäure behandelt. Hierauf wurde mit Ammoniak und Magnesiamixtur die Phosphorsäure gefällt und in der vom entstandenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit die Molybdänsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt und in bekannter Weise mit Anwendung von Bleioxyd und salpetersaurem Ammoniak bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde durch Zersetzung der Substanz mit Natronkalk im Verbrennungsrohr, der Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen durch Anwendung von Bleioxyd und salpetersaurem Ammoniak bestimmt.

1. 3,168 Grm. gaben:
   0,876 Grm. Platinsalmiak = 0,0551 Stickstoff und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, p. 122.

0,390 Platin = 0,05518 Stickstoff = 0,2127 Grm. Aethylamin = 6,710 p. C. Aethylamin.

2. 0,804 Grm. gaben:
   0,106 Grm. Platin = 0,015 Stickstoff = 0,056 Aethylamin = 6,965 p. C. Aethylamin.
3. 0,517 Grm. gaben:
   0,057 Grm. Glühverlust = 11,023 p. C.
4. 0,721 Grm. gaben:
   0,081 Grm. Glühverlust = 11,234 p. C.
5. 0,829 Grm. gaben:
   0,043 Grm. $2\dot{M}g,\ddot{\dot{P}}$ = 0,027 $\ddot{\dot{P}}$ = 3,256 p. C. $\ddot{\dot{P}}$ und 0,707 Grm. $\ddot{M}o$ = 85,283 p. C. $\ddot{M}o$.
6. 0,655 Grm. gaben:
   0,031 Grm. $2\dot{M}g,\ddot{\dot{P}}$ = 0,0198 $\ddot{\dot{P}}$ = 3,022 p. C. $\ddot{\dot{P}}$ und 0,560 Grm. $\ddot{M}o$ = 85,496 p. C.

Gefunden:

		I.	II.	III.	IV.
$\ddot{M}o$	=	85,283	85,496	—	—
$\ddot{\dot{P}}$	=	3,256	3,022	—	—
$(4C7H\dot{N},\dot{H})$	=	11,234	11,023	6,965	6,710
$\dot{H}$	=			—	—

	Berechnet.	In 100 Th.
30 At. $\ddot{M}o$	= 26250,00	85,689
1 „ $\ddot{\dot{P}}$	= 892,04	2,932
3 „ $(4C7H\dot{N},\dot{H})$	= 2025,18	6,635
12 „ $\dot{H}$	= 1350,00	4,753
	30517,22	100,000

Legt man die für den gelben ammoniakhaltigen Niederschlag aufgestellten Formel auch dieser Verbindung zu Grunde, so erhält man bei Verdoppelung der oben berechneten Atomzahlen folgenden Ausdruck für ihre Zusammensetzung:

$$2(3[4C7H\dot{N},\dot{H}],\ddot{\dot{P}}) + 15(\dot{H},4\ddot{M}o + 9\dot{H}).$$

Phosphorsaures, molybdänsaures Triäthylamin.

Wegen der geringen Quantität einer salzsauren Triäthylaminlösung konnte ich nur die Bestimmung der Mo-

lybdänsäure, Phosphorsäure und der flüchtigen Bestandtheile in dem bei 100° getrockneten Niederschlage ausführen. Derselbe entsteht auf gleiche Weise, wie der Aethylamin enthaltende Niederschlag, wenn eine salzsaure Triäthylaminlösung zu einer Lösung von Phosphorsäure-Molybdänsäure hinzugesetzt wird.

1. 0,480 Grm. gaben beim Glühen mit einer gewogenen Menge Bleioxyd unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak 0,089 Grm. flüchtige Bestandtheile = 18,54 p. C.

2. 0,396 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron innig gemengt und bis zur Verjagung des Triäthylamins geglüht. Aus der geglühten Masse wurde in derselben Weise wie beim Aethylaminsalze durch Magnesiamixtur die Phosphorsäure, durch salpetersaures Quecksilberoxydul die Molybdänsäure gefällt.

Ich erhielt bei dieser Behandlungsweise:

0,019 Grm. $\dot{2}\dot{M}g,\ddot{\dot{P}} = 0{,}012$ Grm. $\ddot{\dot{P}} = 3{,}05$ p. C. $\ddot{\dot{P}}$ und 0,313 Grm. $\ddot{M}o = 79{,}04$ p. C. $\ddot{M}o$.

3. 0,681 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron innig gemengt und bis zur Verjagung des Triäthylamins geglüht; die geglühte, in Wasser gelöste Masse mit Schwefelammonium digerirt und darauf mit Salzsäure das gebildete Schwefelmolybdän gefällt. Dasselbe wurde auf einem gewogenen Filter getrocknet und darauf als Molybdänsulphür bestimmt.

In der von Schwefelwasserstoff befreiten, vom Schwefelmolybdän abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Magnesiamixtur die Phosphorsäure bestimmt.

Ich erhielt auf diese Weise:

0,586 Grm. $MoS_2 = 0{,}537$ Grm. $\ddot{M}o = 78{,}85$ p. C. $\ddot{M}o$ und 0,03 Grm. $\dot{2}\dot{M}g,\ddot{\dot{P}} = 0{,}0192$ $\ddot{\dot{P}} = 2{,}82$ p. C. $\ddot{\dot{P}}$.

	Gefunden.		
	I.	II.	III.
Molybdänsäure	= 79,040	78,85	—
Phosphorsäure	= 3,050	2,82	—
Triäthylamin u. Wasser	= —	—	18,54

XCI.

Beiträge zur Kenntniss der Lithionsalze.

Von

C. Scheibler.

In der Hoffnung, einige Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Frage: „ob das Lithion in seinen Verbindungen Isomorphismus mit Kali oder Natron zeige", zu erhalten, unternahm ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers Herrn Prof. Werther, in dessen Laboratorium, die Darstellung einiger noch nicht bekannter Lithionsalze. Obgleich nun die Untersuchung dieser von mir dargestellten Salze keine erheblichen Resultate in Betreff obiger Frage geliefert hat, so will ich doch zur Vervollständigung der Kenntniss der Lithionsalze die Beschreibung derselben hier folgen lassen, wobei bemerkt sei, dass ich die genaueren krystallographischen Verhältnisse einiger dieser Salze später zu liefern gedenke. Als Material für die Darstellung der nachstehend beschriebenen Salze wurde ein reines kohlensaures Lithion verwendet.

Lithiumplatinchlorid schiesst aus der gemischten sehr concentrirten Lösung beider Chloride beim allmählichen Verdunsten über Schwefelsäure in grossen breitblättrig übereinandergelagerten orangerothen Krystallen an, welche an der Luft verwittern und dabei matt gelb werden. Das Salz ist unlöslich in Aether, leicht löslich dagegen in Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol und verhält sich gegen Reagentien und beim Glühen wie das entsprechende Natronsalz.

Analyse. 1,2884 Grm. des Salzes verloren bei 180° getrocknet 0,2552 Wasser = 19,81 p. C.; der in Aether und Alkohol gelöste Rückstand hiervon lieferte beim Versetzen mit Platinsalmiak, der beim Glühen 0,4721 Grm. Platin = 36,64 p. C. hinterliess und das Filtrat vom Platinsalmiak gab unter Zusatz von Schwefelsäure in einer Platinschale verdampft und geglüht 0,3414 Grm. schwefelsaures Lithion, entsprechend 0,0344 Grm. = 2,67 p. C. Lithion.

Essigsaures Uranoxyd-Lithion wird durch Vermischen äquivalenter Mengen der einfachen Salze und Verdunstenlassen an der Luft in schönen grossen Krystallen erhalten. Beim raschen Verdunsten in der Wärme scheidet sich ein anderes pulveriges Salz ab. Die frischen Krystalle haben einen schönen Glanz und zeigen wie die übrigen Uransalze Dichroismus, der aber durch Verwitterung bald verschwindet. Beim trocknen Erhitzen verliert das Salz zuerst Wasser und entbindet alsdann Aceton.

Analyse. 2,2070 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bis gegen 250° C. 0,2148 Grm. $\dot{H}$ = 9,73 p. C. und diese getrocknete Menge hinterliess beim Glühen 1,3495 Grm. Uranoxyd Lithion = 61,15 p. C.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$(\dot{L}i\ddot{U}r_2)(C_4H_3O_3)_3 + 6\dot{H},$$

welche verlangt:

	Atomgew.	Berechn.	Gefund.
$\dot{L}i$	= 14,5	59,21	61,15
$2\ddot{U}r$	= 286,0		
$3\dot{A}c$	= 153	30,15	
$6\dot{H}$	= 54	10,64	9,73
	507,5	100,00	

Buttersaures Lithion wurde durch Absättigung der Buttersäure mit kohlensaurem Lithion und Abdampfen über Schwefelsäure erhalten. Das Salz krystallisirt aus der syrupsdicken Lösung in unansehnlichen blättrigen Krystallen, welche sehr stark effloresciren und über den Rand des Gefässes hinauskriechen. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; schmilzt beim Erhitzen, indem es $\dot{H}$ abgiebt, zu einer klaren Flüssigkeit und zersetzt sich alsdann unter Bildung sehr angenehm riechender Produkte und brennbarer Gase, kohlensaures Lithion hinterlassend.

Analyse. 0,9574 Grm. Substanz lieferten beim Trocknen 0,0900 Grm. = 9,40 p. C. $\dot{H}$ und der Rückstand unter Zusatz von $\ddot{S}$ zur Trockniss verdampft und geglüht gab 0,5056 schwefelsaures Lithion, d. i. 14,05 Lithiumoxyd.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

$$\dot{L}iC_8H_7O_2 + \dot{H},$$

denn:

	Atomgew.	Ber.	Gef.
LiO	= 14,5	14,14	14,05
$C_8H_7O_2$	= 79,0	77,07	
HO	= 9	8,78	9,40
	102,5	99,99	

Valeriansaures Lithion, wie das buttersaure dargestellt, krystallisirt aus der syrupsdicken Lösung in kugelig warzenförmigen Massen. Das Verhalten gegen Lösungsmittel und beim trocknen Erhitzen ist wie das des buttersauren Salzes.

Analyse. 1,3480 Grm. des zwischen Löschpapier scharf gepressten Salzes verloren 0,1945 = 14,43 p. C. $\dot{H}$ und der getrocknete Rückstand lieferte 0,5840 schwefelsaures Lithion, d. i. 11,52 p. C. Lithion.

Die Formel:

$$\dot{L}iC_{10}H_9O_3 + 2\dot{H}$$

verlangt:

	Atomgew.	Ber.	Gef.
LiO	= 14,5	11,55	11,52
$C_{10}H_9O_3$	= 93	74,10	
$2\dot{H}$	= 18	14,34	14,43
	125,5	99,99	

Bernsteinsaures Lithion wurde durch Absättigung der Bernsteinsäure mit $\dot{L}i\ddot{C}$ und Abdampfen über $\ddot{S}$ erhalten. Schöne durchsichtige glasglänzende Krystalle, welche oft einen halben Zoll im Durchmesser haben, wasserfrei sind, beim Erhitzen stark decrepitiren und sich alsdann bei gesteigerter Temperatur unter Entwicklung brenzlicher Produkte zersetzen und kohlehaltiges $\dot{L}i\ddot{C}$ hinterlassen. Unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich aber in $\dot{H}$.

Analyse. 1,0545 Grm. hinterliessen beim Uebergiessen mit $\ddot{S}$, Absublimiren der Bernsteinsäure und Glühen 0,8910 Grm. schwefelsaures Lithion = 22,48 p. C. Lithiumoxyd. Diese Menge entspricht der Formel:

$$\dot{L}i_2C_8H_4O_4,$$

welche verlangt:

	Atomgew.	Ber.	Gef.
2LiO	= 29	22,48	22,48
$C_6H_4O_6$	= 100	77,52	
	129	100,00	

Milchsaures Lithion. Milchsäure wurde durch kohlensaures Lithion abgesättigt, die Lösung abgedampft und unter einer Glocke über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Warzenförmige, um einen Punkt gruppirte fettglänzende Krystalle. Dieselben sind vollständig unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Ḣ. Bei 100° C. verliert das Salz sein Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter gleichzeitiger Zersetzung, wobei es sich stark aufbläht, brenzliche Produkte entwickelt und kohlehaltiges kohlensaures Lithion hinterlässt.

Analyse. 1,6540 Grm. des Salzes lieferten beim Trocknen gegen 110° C. 0,1978 Grm. Ḣ und 0,7910 Grm. schwefelsaures Lithion = 12,72 p. C. Lithiumoxyd. Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel:

$$\dot{L}i_2C_{12}H_{10}O_{10} + 3\dot{H}$$

ab, welche verlangt:

	Atomgew.	Ber.	Gef.
2SiO	= 29	13,30	12,72
$C_{12}H_{10}O_{10}$	= 162	74,31	
3Ḣ	= 27	12,39	11,96
	218	100,00	

Die Darstellung schwefelsaurer Doppelsalze mit Ṁg, Ṁn, Ḟe, Ċu, Ṅi, Ċo, Ż̇n gelang nicht, da die gemischten Lösungen der Salze allemal die einfachen Salze nebeneinander herauskrystallisiren liessen, gleichgültig, ob die Lösungen neutral oder sauer, ob in der Wärme oder Kälte krystallisiren gelassen wurden.

XCII.

Notizen.

1) *Ueber die vermeintliche Identität der Oxyphensäure mit dem farblosen Hydrochinon.*

Von Prof. Dr. Rud. Wagner.

Es ist in der jüngsten Zeit in dies. Journ. Bd. LXVII, p. 166 die Vermuthung ausgesprochen worden, es möchten wohl die Oxyphensäure und das farblose Hydrochinon identisch seien. Vergleicht man die Eigenschaften und die Zusammensetzung beider Körper, so wird man allerdings veranlasst, eine Identität zu vermuthen. So ging es auch mir im Jahre 1851, als ich die Oxyphensäure aus der Gerbsäure des Gelbholzes darstellte und untersuchte. In meiner auf diese Untersuchung sich beziehenden Abhandlung*) findet sich genau angegeben, wodurch sich die Oxyphensäure von dem Hydrochinon unterscheidet. Später haben ich und Hugo Müller (jetzt Assistent bei Herrn Delarue in London), unabhängig von einander, diese Versuche fortgesetzt und als Resultat erhalten, dass beide Körper wesentlich von einander verschieden sind.

Die Oxyphensäure lässt sich unverändert sublimiren; das farblose Hydrochinon zersetzt sich bei plötzlichem Erhitzen zum Theil in Chinon und grünes Hydrochinon.

Die Oxyphensäure wird durch Kalilösung unter Mitwirkung der Luft nach einigen Minuten schon in eine Humussubstanz verwandelt; das Hydrochinon wird durch Kali nur schwierig verändert. Nach der älteren Methode wird letzteres sogar mit Hülfe von Kali dargestellt und dadurch von der salicyligen Säure und Benzoësäure befreit.

Unterchlorigsaure Alkalien zerstören die Oxyphensäure, während sie farbloses Hydrochinon in grünes überführen.

---

*) Dies. Journ. Bd. LII, p. 461.

Salpetersaures Silberoxyd und chromsaures Kali zersetzen die Oxyphensäure gänzlich; dieselben Reagentien führen bekanntlich eben so wie die unterchlorigsauren Alkalien das Hydrochinon in die grüne Verbindung über.

Essigsaures Bleioxyd giebt mit Oxyphensäure einen Niederschlag von der Formel $C_{12}H_4Pb_2O_4$ (übereinstimmend analysirt von Zwenger, mir, Eissfeldt und H. Buchner). Das farblose Hydrochinon löst sich in einer warmen Lösung von essigsaurem Bleioxyd und giebt beim Erkalten Krystalle, welche nach der Formel

$$C_{12}H_6O_4, 2C_4H_3PbO_4 + 3Aq$$

zusammengesetzt sind.

Was in der grünen Flüssigkeit enthalten ist, die sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von Oxyphensäure bildet, wurde von mir nicht untersucht. Das Eisen befindet sich darin als Chlorür. Gegen das Vorhandensein des grünen Hydrochinons spricht die Reaction mit Ammoniak.

Wegen der gänzlich veränderten Richtung meiner Studien ist es mir nicht möglich, diesen Gegenstand, der sicher zur Kenntniss irgend einer Beziehung der Oxyphensäure zu der Chinasäuregruppe führen würde, weiter zu verfolgen. Ich bin jedoch noch im Besitz einiger Unzen von Moringerbsäure und bin gern bereit, mein Material Demjenigen auszuliefern, der den angeregten Gegenstand weiter erforschen will.

2) *Ueber die Erdphosphate des Harns.*

Von Dr. C. Neubauer,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Gleich nach Beendigung der von mir in dies. Journal (Bd. LXVII, p. 65) veröffentlichten Arbeit: „Ueber die Erdphosphate des menschlichen Harns“ kam im hiesigen Hospital ein weiterer Fall von *Diabetes mellitus* bei einem erwachsenen Manne vor. Die von demselben innerhalb 24 Stunden entleerte Harnmenge belief sich durchschnittlich

auf 9—10 Liter mit einem spec. Gewicht von 1,034 im Mittel. Zucker wurde in 24 Stunden durchschnittlich 626 Grm. entleert. Die Erdphosphate waren im Verhältniss zur normalen Ausscheidung erheblich vermehrt und zwar der phosphorsaure Kalk, wie in dem früher beobachteten Falle, bedeutend im Ueberschuss, im Vergleich zu der phosphorsauren Magnesia vorhanden. Das Mittel von mehreren Bestimmungen war folgendes: Gesammte Phosphate 3,54 Grm. innerhalb 24 Stunden, davon betrug der phosphorsaure Kalk 2,4 Grm., die phosphorsaure Magnesia dagegen 1,14 Grm. (Verhältniss wie 2,1 : 1). Vergleiche hiermit die oben citirte Arbeit pag. 83.

---

3) *Ueber die Darstellung des Aluminiums.*

Von H. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. t. XL, (No. 25.) 1855. p. 1298.)

Die industrielle Gewinnung der zur Darstellung des Aluminiums dienenden Materialien, nämlich des Chloraluminiums und des Natriums, scheint mir ein gelöstes Problem zu sein.

Das Chloraluminium entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine geglühte Mischung von Thonerde und Steinkohlentheer. Die Operation geht, in einer Gasretorte ausgeführt, leicht und vollkommen vor sich.

Aus meinen Beobachtungen ergiebt sich, dass die Wirkung des Chlors und seine vollständige Absorption bei einer höchstens 1 — 2 Decimeter hohen Schicht der Mischung vollkommen erfolgt. Die Condensation des Chloraluminiums bewerkstellige ich in einer gemauerten, mit Fayance ausgekleideten Kammer. Man erhält es auf diese Weise als eine compacte Masse von bedeutender Dicke, die aus schwefelgelben Krystallen besteht. Dieses Chlorür ist sehr wenig eisenhaltig, es wird bei seiner Benutzung zur Aluminiumgewinnung vollkommen gereinigt,

indem man den Dampf desselben über Eisen, das auf ungefähr 400° erhitzt ist, streichen lässt.

Das Eisenchlorid, welches so flüchtig wie das Aluminiumchlorür ist, wandelt sich in Berührung mit Eisen in Chlorür um und ist als solches wenig flüchtig. Der Dampf des Chloraluminiums verdichtet sich im Apparat zu ungefärbten und durchsichtigen Krystallen.

Das Natrium stelle ich jetzt in grossen und kleinen Gefässen sehr leicht dar. Ich habe mit der grössten Sorgfalt den Einfluss der Temperatur, der erhitzten Flächen und der Geschwindigkeit des Natriumdampfes beim Austreten aus den Apparaten untersucht und mich überzeugt, dass, wenn man das Verhältniss zwischen der Heizfläche und dem Durchschnitt der Röhren, durch welche der Natriumdampf geht, gehörig regelt, man das Metall bei einer niedrigen Temperatur, vielleicht nahe beim Schmelzpunkt des Silbers, erhalten kann. Gegenwärtig werden schon unsere Cylinder viel weniger erhitzt, als die Gefässe, welche man bei der Fabrikation des Zinks anwendet. In diesem Augenblick beschäftige ich mich damit, Natrium in fortwährend wirkenden Apparaten darzustellen.

Das Umdestilliren des Natriums fällt ganz weg, man erhält es beim ersten Male rein.

Was die Reaction des Chloraluminiums auf das Natrium betrifft, so erfolgt sie noch in Metallröhren, deren Gestalt und Handhabung noch zu wünschen übrig lässt; die Ausbeute ist noch nicht genügend.

---

4) *Ueber das Aluminium von Paris.*

Wird dieses Aluminium in Salpetersäure in der Wärme aufgelöst, so bleibt ein braunrother Rückstand — wenn man nicht alles Aluminium auflöst. Wird dieser Rückstand für sich mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so bleibt ein weisses krystallinisches Metall, wahrscheinlich

Kiesel-Alumin, aber der rothe Rückstand löst sich und diese Lösung enthielt *Kupfer**).

Cösfeld, den 18. März 1856.

Fürst zu Salm-Horstmar.

---

5) *Ueber das Barium.*

Bei seinen weiteren Versuchen über die elektrolytische Darstellung der Erdmetalle gelang es A. Matthiessen (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VIII*, p. 294) nicht, das Barium in Gestalt eines Regulus zu erhalten, sondern stets nur als fein vertheiltes Pulver. Dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, weil bei der Temperatur des schmelzenden Chlorids das Metall die Thonerde und Kieselerde des Pfeifenstiels angreift. Dadurch entsteht Baryterde und diese verhindert die Zusammenschmelzung des Pulvers. Da Jod-, Brom- und Fluor-Barium noch schwerer schmelzbar sind, als Chlorbarium, so ist wenig Hoffnung vorhanden, das Barium elektrolytisch als Regulus zu gewinnen.

Das pulverförmige Barium ist gelb wie Strontium und Calcium, zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur Wasser und oxydirt sich an der Luft vollständig. Mit Platin bildet es eine spröde gelbe Legirung, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Wasser zersetzt unter Hinterlassung von fein vertheiltem Platin und erhalten wird, wenn als negative Elektrode statt des Eisendrahts ein Platindraht gewählt wird.

---

6) *Ueber Zusammensetzung des Ozons.*

Der Stand der Kenntnisse über Ozone veranlasste Thom. Andrews (*Chem. Gaz.* No. 309, p. 339), neue Untersuchungen darüber anzustellen, namentlich zu erforschen,

---

*) In einer Probe von Pariser Aluminium wurde eine nicht unbedeutende Menge von Zink gefunden. Erdmann.

ob das durch Elektrolyse des Wassers gewonnene Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei.

Zuerst elektrolysirte der Verf. Wasser und leitete das entwickelte Ozon durch einen gewogenen Apparat, der einerseits mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung, andererseits concentrirte Schwefelsäure enthielt. Das Gas musste erst durch die Jodkaliumlösung treten, wo Ozon verdichtet wurde und dann durch die $\dot{H}\ddot{S}$, um sich zu trocknen. Dass das Jodkalium mit Salzsäure versetzt war, hatte seinen Grund in einer Beobachtung des Verf., dass nämlich neben Ozon sich stets etwas Kohlensäure entwickele (woher, sagt der Verf. nicht). Die Gewichtszunahme des Condensationsapparats gab das verdichtete Ozon an und aus dem in Freiheit gesetzten Jod wurde der active Sauerstoff ermittelt.

Folgende Tabelle seiner Versuche giebt der Verf.:

Volum d. elektrolyt. Sauerstoffs.		Gewichtszunahme d. Condensationsappar.			Activer Sauerst. aus dem freien Jod berechnet.	
10,2	Litres lieferten	0,0379	Grm.	=	0,0386	Grm.
2,72	„ „	0,0107	„		0,0100	„
2,86	„ „	0,0154	„		0,0138	„
6,45	„ „	0,0288	„		0,0281	„
6,80	„ „	0,0251	„		0,0273	„
	Summe	0,1179			0,1178	

Die Summen, welche übereinstimmen, sind dem Verf. ein Beweis, dass das verdichtete Ozon gleich ist dem activen Sauerstoff, also identisch damit. Allerdings müsste die Summe der Gewichtszunahme die des activen Sauerstoffs um $^1/_{25}$, also 0,0047 überstiegen haben, wenn das verdichtete Ozon = $\ddot{H}$ gewesen wäre. Aber die Zahlen jedes einzelnen Versuchs weichen erheblich von einander ab und zwar nach der entgegengesetzten Richtung, wie man hätte erwarten sollen, z. B. Versuch 1 und 5.

Ferner zersetzte der Verf. grosse Quantitäten elektrolytischen Sauerstoffs durch Hitze und fand weder in der vorgeschlagenen Schwefelsäure, noch in der wasserfreien Phosphorsäure eine Spur verdichteten Wassers.

Endlich behandelte er trocknes Sauerstoffgas mit

elektrischen Funken und fand, dass das Gas dieselben Eigenschaften bekommt, wie elektrolytisches sogenanntes Ozon.

Das Ozon wurde zersetzt durch eine Wärme von 237° C., katalytisch durch Mangansuperoxyd, ohne dass Wasser abgeschieden wurde. Es wird nicht durch Wasser absorbirt, ausser wenn es mit andern Gasen hinreichend verdünnt ist, aber dann wird es auch zersetzt; auch wenn man es mit Kalk- und Barytwasser schüttelt, wird es zerstört. Es hat stets denselben eigenthümlichen Geruch, oxydirt immer dieselben Körper und bleicht ohne vorgängige saure Reaction.

Aus seinen Versuchen schliesst der Verf., dass Ozon, aus welcher Quelle es auch stamme, nichts anderes als allotropischer Sauerstoff sei.

---

7) *Ueber Ozon und Ozonwirkungen in Pilzen.*

Einige Pilze haben bekanntlich die Eigenschaft, wenn ihr Hut abgeschlagen wird, sich an der Luft blau zu färben. Die Ursache dieser Erscheinung glaubt Schönbein (Phil. Magaz. XI. No. 70, p. 137) in der Einwirkung von Ozon zu finden. Er untersuchte mehre Pilze, namentlich *Boletus luridus* und *Agaricus sanguineus* und fand, dass der alkoholische Auszug eine farblose Substanz enthält, welche sich gegen Ozon wie Guajaktinctur verhält und sich blau färbt, dass dagegen der ausgepresste Saft des Pilzes eine merkwürdige organische Substanz enthält, die den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln und zu binden vermag. Der alkoholische Auszug wird durch gewöhnlichen Sauerstoff der Luft nicht blau, aber sogleich, wenn er mit dem ausgepressten Saft des Pilzes vermischt wird. Letzterer giebt auch sein Ozon an Guajaktinctur und viele andere unorganische Körper ab und ozonisirt sich wieder, wenn er nachher mit Luft behandelt wird, so dass man ihn einen Ozonträger nennen kann, wie das Stickoxyd.

Wenn Guajaktinctur durch den Saft von *Agaric. sanguin.* gebläut ist und zu der harzartigen Materie des *Boletus lurid.* gesetzt wird, so nimmt diese das Ozon der Guajaktinctur auf.

Beim Erhitzen verliert der Saft des Pilzes sein Vermögen, Guajak zu bläuen und auch das, den Sauerstoff der Luft in Ozon zu verwandeln und zu binden.

---

8) *Ueber den vermeintlichen Einfluss der heissen Gebläseluft auf die Vermehrung des Phosphors im grauen Roheisen.*

Durch vergleichende Analysen hatte früher Wrightson nachzuweisen gesucht, dass das heiss erblasene Roheisen reicher an Phosphor sei, als das kalt erblasene. Da aber bei diesen Analysen nicht auch zugleich die Menge der in den Erzen, aus denen das Eisen gewonnen, enthaltenen Phosphorsäure ermittelt war, so fehlt ihnen die strenge Beweiskraft.

Da bekanntlich Karsten und Berthier über den Uebergang des Phosphors aus dem Erz in das Eisen nicht gleicher Ansicht sind, so haben D. S. Price und Chamb. Nicholson (Phil. Mag. X. No. 68, pag. 423. Decbr. 1855) eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultat folgendes ist:

Es wurde reiner Blutstein mit phosphorsaurem Kalk, einem Flussmittel und Coaks geschmolzen. In nachstehender Tabelle ist der Erfolg zusammengestellt.

Angewend. Substanz.	Phosphors. Kalk.	Fluss-mittel.	Coaks.	Procent. Phosphorgehalt im Regulus.	
				Berechn.	Gefund.
Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
10	0,25	10	2,25	0,60	0,56
10	0,75	10	2,25	1,83	1,60
10	2,50	10	2,50	6,20	2,60
10	5,00	10	2,50	12,60	6,00

In Materialien, die reich an Phosphorsäure waren, verhielt sich das Resultat anders und zwar so:

		Kalk.	Coaks.	Fluss.	Phosphorgeh. d. Regulus. Ber.	Gef.
	Grm.		Grm.		Grm.	Grm.
Gewöhnl. *Black band*, calcin.	10	3,5	1,75	—	0,82	0,81
Thoneisenstein, calcin.	10	1,5	1,20	—	6,60	6,41
Brauner Hämatit	10	—	—	10,0	6,90	6,70
Schlacke vom Puddelofen	10	—	2,0	10,0	13,6	12,5
„ „ Schweissofen	10	—	2,0	10,0	2,27	2,25

In den Erzen war die Phosphorsäure an Kalk gebunden, im Coak an Eisen.

Die Verf. haben ferner Eisen untersucht, welches aus thonigen Erzen heiss und kalt erblasen war, sie fanden den Phosphorgehalt

beim heiss erblasenen				beim kalt erblasenen			
0,74	0,68	0,71	0,58	0,81	0,62	0,68	0,63

Die Schlacken von 1. 2. 5. und 6. enthielten nur Spuren von Phosphorsäure. Der Gehalt der verschmolzenen Erze war durchschnittlich 1 p. C. Phosphorsäure.

Sie fanden ferner, dass wenn ein Erz 2—3 p. C. $\dddot{P}$ enthielt, das daraus gewonnene heiss erblasene Eisen 2,56 p. C. $\dddot{P}$ gab und ein aus Puddlingsschlacken (mit 8—10 p. C. $\dddot{P}$) und Thonschiefer heiss erblasenes Eisen 6,94 p. C. $\dddot{P}$, während die dabei fallenden Schlacken nur Spuren von $\dddot{P}$ zeigten.

Schlacken von weissem Roheisen enthielten 0,15—1,77 p. C. $\dddot{P}$ bei einem Gehalt von resp. 6,44 und 20,83 p. C. $\dot{F}$.

Aus ihren Versuchen ziehen die Vf. folgende Schlüsse:

1. Beim Erzprobiren geht aller Phosphor mit in den Regulus.

2. Beim Verschmelzen der gewöhnlich vorkommenden Eisenerze, wie Blackbands, Hämatit, Thoneisenstein u. s. w. zu grauem Eisen geht ebenfalls aller Phosphor ins Eisen, mag man kalt oder heiss blasen, vorausgesetzt, dass keine bemerkenswerthe Menge Eisen in die Schlacke geht, also nahezu vollständige Reduction eintritt.

3. Die Schlacke enthält bestimmbare Mengen Phosphorsäure, wenn weisses Eisen erblasen wird.

Dass in den oben an erster Stelle angeführten Versuchen bei einigen der gefundene Phosphorgehalt des

Regulus weit hinter dem berechneten zurückbleibt, schreiben die Verf. dem Umstande zu, dass die Erhitzung der Proben nicht lange genug fortgesetzt war.

---

9) *Ueber die Bereitung des Colomel auf nassem Wege.*

Gegen die von Wöhler vorgeschlagene Methode der Darstellung des Colomels auf nassem Wege (s. dies. Journ. LXII, p. 313) hatten Muck und Zinkeisen (Wittstein's Vierteljahresschrift IV, 373) eingewendet, dass man dabei nur etwa die Hälfte des angewendeten Sublimats als Colomel wieder erhalte.

F. Sartorius hat darüber neue Versuche angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 335) und gefunden, dass Wöhler's Methode sehr gut brauchbar ist, wenn man nur die gehörigen Maassregeln trifft. Es muss nämlich das Quecksilberchlorid in viel Wasser gelöst, die mit schwefliger Säure gesättigte Lösung längere Zeit bei 70—80° C. digerirt werden, da die Wirkung nur allmählich vor sich geht. Aus 100 Grm. HgCl, in 8 Pfund Wasser gelöst, wurden 84,6 Grm. HgCl erhalten, die Rechnung verlangt 86,9 Grm. Der Verlust ist also nicht grösser, als er sonst bei anderen Verfahren im Grossen ist.

Die in der Lösung bleibende Quantität Quecksilber kann man wieder gewinnen durch Fällen mit Natronlauge oder Schwefelleber- (Schwefelcalcium-) Lösung.

Der erhaltene Colomel ist stets krystallinisch.

---

10) *Grünfärbung der Flamme brennender Körper durch Chlor.*

Die bekannte Methode, die Anwesenheit der Borsäure durch die grüne Farbe brennenden Weingeists zu ermitteln, ist nach D. Forbes (Phil. Mag. XI. No. 69, pag. 65) trügerisch, sobald Chlorverbindungen gleichzeitig anwesend sind. Denn diese, mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol übergossen, bewirken ebenfalls eine grüne Färbung

der Flamme, wiewohl weniger intensiv, als die Borsäure. Dasselbe findet statt, wenn die mit Schwefelsäure befeuchteten Chloride in der Löthrohrflamme erhitzt werden, nur beschränkt sich in der Regel die Grünfärbung auf die innere Flamme.

Wird in brennenden Alkohol vorsichtig Salzsäure eingetröpfelt oder richtet man einen Strahl Salzsäuredampf oder Chlorgas durch eine Spiritus- oder Leuchtgas-Flamme, so färbt sich letztere ebenfalls grün. Ein Gleiches geschieht, wenn brennender Alkohol in einen mit Chlor gefüllten Kolben gegossen wird.

---

11) *Verfahren zur Darstellung eines sehr festen Kittes.*

Von Sorel.

(Compt. rend. t. XLI. (No. 19.) 1855, p. 784.)

Durch Einrühren von Zinkoxyd in eine Auflösung des Chlorürs von Zink oder eines mit Zink isomorphen Metalls, wie z. B. Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt etc. erhält man einen Kitt von grosser Festigkeit. Er ist ein basisches Oxychlorid von Zink. Die erwähnten Chlorüre können auch durch Chlorwasserstoffsäure ersetzt werden.

Der Kitt wird um so härter, je concentrirter die Chlorürlösung und je dichter das Zinkoxyd ist. Ich wende gewöhnlich die gewaschenen Rückstände von der Zinkweissfabrikation an, oder erhitze besser käufliches Zinkweiss bis zur Rothglühhitze. Die von mir benutzte Zinkchlorürlösung zeigt 50—60° Baumé und enthält ungefähr 3 p.C. Borax oder Salmiak, welche ich entweder darin auflöse oder mit deren verdünnter Lösung ich das Zinkoxyd vor dem Glühen befeuchte. Dieser Zusatz von Salzen bewirkt, dass der Kitt weniger rasch erstarrt.

Auf diese Art bereiteter Kitt kann wie Gyps in Formen gegossen werden, er hat die Härte des Marmors, wird weder in der Kälte, noch durch Feuchtigkeit, selbst nicht durch kochendes Wasser angegriffen. Er widersteht einer

Hitze von 300° ohne zu zerfallen und wird durch die stärksten Säuren nur langsam angegriffen.

Diese neue plastische Substanz ist nicht kostspielig herzustellen, ihr Preis könnte aber bedeutend verringert werden, wenn man dem Zinkoxyd metallische, kieselhaltige oder kalkhaltige Substanzen zusetzt, z. B. Feilspähne von Schmiede- oder Gusseisen, Schwefelkies, Blende, Schmirgel, Granit, Marmor oder harte Kalksteine. Weiche Substanzen, wie Kreide und Ocher können dazu nicht benutzt werden.

Dem neuen Kitt können die verschiedensten und schönsten Farben ertheilt werden. Im gefärbten Zustande ist er zu schönen Mosaikarbeiten bereits angewendet worden. Er kann zu Gussarbeiten, wie Statuen, Basreliefs etc. verwendet werden und wird wegen seiner Härte und Unveränderlichkeit schon seit mehren Jahren zum Plombiren und Nachbilden von Zähnen benutzt.

Seine hauptsächlichste Anwendung ist aber wohl die zur Wandmalerei, zum Ersatz der Oelfarbe. Zu diesem Zwecke rührt man das reine oder gefärbte Zinkoxyd in Wasser ein, das etwas Leim enthält und bemalt damit nach gewöhnlicher Art. Nachdem der letzte Anstrich getrocknet ist, überstreicht man denselben mittelst eines groben Pinsels mit etwas Zinkchlorürlösung von 25—30° Beaumé. Man kann solche Malereien mit Bimsstein abreiben und firnissen wie Oelmalereien; sie sind sehr dauerhaft, geruchlos und trocknen augenblicklich. Ein wesentlicher Vorzug dieser Art der Malerei ist ihre antiseptische Wirkung.

(Es scheint die Bildung dieses Kittes nur unter besonderen Umständen zu gelingen. Bei Versuchen, denselben genau nach der hier gegebenen Vorschrift zu bereiten, wurde eine weisse Masse erhalten, die in Wasser zerfiel und an der Luft feucht wurde. E.)

12) *Künstlicher Meerschaum.*

Von L. Wagenmann, Techniker.

Die eigenthümliche Eigenschaft einer Wasserglaslösung, den Kalkmörtel in einen sehr festen hydraulischen Cement zu verwandeln, veranlasste mich, das Verhalten derselben gegen kohlensaure und gebrannte Magnesia näher zu studiren, da der Gedanke nicht fern lag, auf diese Weise natürlichen Meerschaum zu imitiren.

Die ersten Versuche mit beiden Magnesiaverbindungen fielen indess nicht günstig aus, da nur sehr viel Wasserglas nach dem Trocknen eine feste Masse lieferte, welche aber durchaus nicht Meerschaum ähnlich ist, sondern ein mehr porcellanartiges Ansehen annimmt. Ganz andere Resultate erhielt ich dadurch, dass ich der kohlensauren Magnesia (am besten mit circa $^1/_8$ gebrannter Magnesia gemischt) ein wenig Kalkbrei, aus gebranntem Marmor erzeugt, zusetzte, ehe ich die Wasserglaslösung hinzufügte. Die vorher kurze und bröckliche Masse wurde durch den Kalkzusatz plastisch und leicht formbar und hinterliess nach freiwilligem, völligem Austrocknen ein dem Meerschaum sehr ähnliches Produkt, welches in Zukunft leicht Verwendung finden dürfte.

Sollten beim Sieden mit Wachs die alkalischen Salze eine etwas gelbliche Färbung hervorbringen, so lassen sich dieselben durch mehrmaliges Uebergiessen des trocknen künstlichen Meerschaums mit Wasser leicht beseitigen, so dass dieser schädliche Einfluss hierdurch gehoben ist.

---

13) *Ueber die Prüfung des Essigs.*

Bekanntlich giebt die Methode, Essigsäure durch eine titrirte Lösung kohlensauren Alkalis zu ermitteln, ganz
aue Resultate. Die Ursache davon hat man in
lei gesucht, nämlich in der Flüchtigkeit der Essig-
und in der Ungeeignetheit des vegetabilischen Farb-

stoffs, den Punkt der Sättigung genau anzugeben. E. Ch. Nicholson und D. S. Price (*Chem. Gaz.* No. 318, pag. 30) finden jedoch den Grund in etwas Anderem.

Wenn man Essigsäure mit kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und destillirt, so entweicht Essigsäure, nicht weil sich das essigsaure Alkali zersetzt, wie Williamson annimmt, sondern weil es eine Eigenschaft des neutralen Salzes ist, alkalisch zu reagiren und diese Reaction überwiegt die von ein wenig freier Essigsäure, welche nicht durch Alkali gesättigt war. Dies beweisen folgende Versuche. Sättigt man eine bestimmte Menge Essigsäure von bekanntem Gehalt mit der durch die Theorie erforderten Menge kohlensauren Kalis, so reagirt das Destillat völlig neutral und der trockne geschmolzene Rückstand beim Auflösen stark alkalisch. Demnach enthält letztere Lösung weder ätzendes noch kohlensaures Alkali, denn sie giebt weder mit Barytwasser noch mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung einen Niederschlag, selbst wenn sie zuvor mit kohlensaurem Ammoniak gekocht war. Aehnlich verhält sich das kohlensaure Natron gegen Essigsäure. Das selbst vier Mal umkrystallisirte essigsaure Natron reagirt stark alkalisch.

Daraus folgt, dass nur die Absättigung der Essigsäure durch ein neutrales kohlensaures Salz der Kalk- oder Baryterde, indem man den Kohlensäureverlust ermittelt oder die rückständige Menge des nicht gelösten Salzes wägt, zu einer sichern Kenntniss des Gehalts der wässrigen Säure an wasserfreier führt.

---

14) *Ein Salz, welches mit Salzsäure Ammoniak entwickelt.*

Wenn eine gesättigte Auflösung von citronensaurem Silberoxyd in Ammoniak, die merkwürdiger Weise nicht nach Ammoniak riecht, mit so viel Salzsäure versetzt wird, dass das vorhandene Silberoxyd in Chlorsilber übergeht, so entwickelt sich Ammoniak, wie Magee (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 18) bemerkt hat. Diese sonder-

bare Erscheinung muss offenbar ihren Grund darin haben, dass die in der Lösung vorhandene ammoniakalische Verbindung mehr Ammoniak enthält, als zur Bindung durch die frei werdende Citronensäure erforderlich ist, d. h. mindestens 4 Atome Ammoniak. Diese Verbindung ist aber nicht durch Verdunsten zu erhalten, denn es entweicht Ammoniak und es scheidet sich $\dot{A}g_3C_{12}H_5O_{11} + NH_3 + 3\dot{H}$ aus, welche Verbindung mit Salzsäure kein Ammoniak entwickelt.

Das aufgelöste oben erwähnte Salz gab bei einer Bestimmung 13,567 Silber auf 2,424 Ammoniak und diese Mengen entsprechen der Formel $\dot{A}g_3C_{12}H_5O_{11} + 4NH_3$, welche 13,517 Silber und 2,834 Ammoniak verlangt.

---

15) *Eine neue Art Krystallmodelle*

aus Glas hat Dr. Schnabel (Pogg. Ann. XCV, 626) von dem Buchbindermeister Thomas in Siegen anfertigen lassen, die sich vorzüglich für Demonstrationen der Krystallographie eignen.

In ihnen stellt sich sehr anschaulich dar:

1) die Länge, Verschiedenheit und Neigung der Axen und die Beziehung der Flächensysteme zu denselben;

2) die Verschiedenheit und andererseits Gleichartigkeit der Kanten und Ecken;

3) die Grundform und deren Verhältniss zu den abgeleiteten Formen;

4) die Entstehung der hemiëdrischen Formen aus den entsprechenden holoëdrischen Formen. Es sind nämlich die Flächen der aus feinem Carton oder Glas angefertigten holoëdrischen Formen mit den gläsernen der hemiedrischen Form überlegt, so dass man das Wachsen der erstern (an der Farbe kenntlich) und den Durchschnitt über den verschwindenden Flächen beobachten kann.

Die Combinationen sind so dargestellt, dass der aus Carton oder Glas angefertigte abgeänderte Krystall auf

den Combinationsflächen mit Glastafeln bedeckt ist, die bis zur Vervollständigung des abändernden Krystalls erweitert sind.

Endlich sind die wichtigsten Zwillingskrystalle mit Axen dargestellt.

Die Krystallmodelle sind 5—8 Zoll gross, enthalten im Innern die Axen und Hülfslinien in Gestalt verschieden gefärbter Seidenfaden, die etwa nöthigen Körper in Gestalten von leichter gefärbter Pappe. Die Kanten sind durch Leisten von buntfarbigem Papier eingefasst, die Farben entsprechen der Symmetrie der Kanten.

In Bezug auf den Preis wird durchschnittlich jede Glasfläche zu 2 Sgr., jede Pappfläche und eingespannter Faden zu je 1 Sgr. berechnet.

16) *Ueber Azobenzol und Benzidin.*

Bei der Umwandlung des Nitrobenzids in Anilin nach Béchamp's Methode beobachtete A. Noble (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. VIII*, 292) Folgendes:

Wenn die Verhältnisse von 2 Th. Nitrobenzid, 2 Th. Essigsäure und 3 Th. Eisenfeile anders gewählt wurden, z. B. mehr Eisenfeile, so ging zwar im Anfang des Destillation wesentlich Anilin über, zuletzt aber eine dunkelrothe Substanz, die im Retortenhals und Kühlrohr zu schönen Krystallen erstarrte. Am reichlichsten bildet sich dieselbe, wenn man 6 Th. Eisenfeile statt 3 Th. anwendet.

Die zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschenen Krystalle schieden sich aus alkoholischer Lösung beim Erkalten als gelbrothe Tafeln aus, wurden aus Alkohol noch einmal umkrystallisirt, im Wasserbade geschmolzen und analysirt. Sie bestanden in 100 Th. aus:

		Berechnet.
C	79,19	79,12
H	5,69	5,49

und hatten also die Zusammensetzung des *Azobenzols* $C_{12}H_5N$. Diese Verbindung wird auf die eben genannte Art am reinsten gewonnen.

Durch Behandlung des Azobenzols mit Ammoniak und

Schwefelwasserstoff wurde Benzidin dargestellt, dessen Platinsalz analysirt und durch die Uebereinstimmung mit der Formel $C_{12}H_6NHCl + PtCl_2$ die Ueberzeugung von der Identität des Azobenzols mit der vorhergenannten Substanz gewonnen.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Benzidins gegen salpetrige Säure. Wenn nämlich Benzidin in salpetrigsaurem Gas mässig erwärmt wird, so verwandelt es sich unter heftiger Reaction in eine orangerothe Masse, die mit Wasser behandelt und aus Alkohol krystallisirt alle Eigenschaften des Azobenzols besitzt. Die Analyse dieser Substanz bezeugte die Identität mit Azobenzol. Diese Umwandlung ist leicht erklärlich, da sich beide Verbindungen nur durch 1 At. Wasserstoff von einander unterscheiden.

---

17) *Analyse eines babylonischen Cylinders und Amulets.*

Unter den von Layard, Rawlinson und Loftus gesammelten assyrischen Alterthümern befand sich auch ein Cylinder und ein Amulet, welche J. Spiller (Philos. Mag. XI. No. 70, p. 107) analysirt hat.

Der Cylinder war schön polirt und mit fein gravirten Figuren verziert, sehr hart, von 4,94 spec. Gewicht und zog die Magnetnadel.

Das Amulet hatte die Gestalt eines Elipsoïdes, das Ansehen des Hämatits, war auf dem Bruch fein krystallinisch, nicht magnetisch und von 5,02 spec. Gewicht.

Die Analyse bewies, dass der Cylinder aus Magneteisenstein und das Amulet aus Eisenglanz bestanden. Es wurden erhalten in 100 Th. vom

		Cylinder.	Amulet.
	$\dddot{F}e$	94,57	97,14
	$\dot{F}e$	3,91	Spur
	$\dddot{M}n$	Spur	0,12
	$\ddot{P}$	0,08	0,24
	$\dot{H}$	0,56	0,08
unlöslich	$\ddot{S}i$	0,53	2,55
unlöslich	$\dddot{A}l$	0,19	0,07
		99,84	100,20

Das Eisen wurde durch eine titrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali ermittelt, durch essigsaures Kali in der Siedhitze vom Mangan getrennt und die Phosphorsäure nach Fresenius bestimmt. Ob das Eisenoxyd vom Eisenoxydul durch zweimalige Titrirung unterschieden, sagt der Verf. nicht.

---

18) *Ueber die Identität der Hämatinsalpetersäure mit der Pikraminsäure.*

Von Aimé Girard.

(Compt. rend. 1856. t. XLII, (No. 2.) p. 59.)

Schon längere Zeit hatte ich mir vorgenommen, die von mir durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pikraminsäure gefundene neue Säure, welche ich Pikraminsäure genannt habe*), mit der von Wöhler durch Behandlung der Pikrinsäure mit Eisenoxydulsalzen erhaltenen Hämatinsalpetersäure zu vergleichen. Es schienen mir beide identisch zu sein, eine Ansicht, welche Gerhardt ausgesprochen hat, indem er in seinem Lehrbuche die Nitrohämatinsäure als unreine Pikraminsäure betrachtet.

Pugh hat in der neuern Zeit die Identität beider Säuren zu beweisen gesucht**). Die von ihm angewendete Methode der Untersuchung scheint mir nicht vollkommen überzeugend. Pugh ist genau so verfahren, wie Wöhler, ehe ich die Bildung der Pikraminsäure mittelst Schwefelwasserstoff kennen lehrte. Sein Verfahren besteht darin, dass er die Pikrinsäure mit Eisenvitriol mischt, mit überschüssigem Aetzbaryt kocht, das lösliche Barytsalz durch ammoniakalisches essigsaures Bleioxyd fällt und endlich *das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt.* Nun ist aber klar, dass unter diesen Umständen die Entstehung der Pikraminsäure einzig und allein schon durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs erklärt werden kann. Ich werde im Folgenden die von mir angewendete Methode angeben, bei welcher ich die Anwendung des Schwefelwasserstoffs vermied.

---

*) Dies. Journ. LIX, 142.

**) Ebend. LXV, 362.

Kocht man ein Gemisch aus Pikrinsäurelösung und einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so beobachtet man dabei keine Veränderung; setzt man aber ein Alkali zu, so färbt sich die Flüssigkeit tief roth und es entsteht ein reichlicher Niederschlag von Eisenoxyd.

Wird die alkalische Flüssigkeit filtrirt und etwas eingedampft, so scheiden sich daraus auf Zusatz von Essigsäure fast augenblicklich schön rothe Krystalle von Pikraminsäure aus.

Durch Anwendung dieses Verfahrens erhielt ich die besten Resultate. Um mich aber vollkommen von der Identität der auf diese Weise erhaltenen Säuren und der durch Schwefelwasserstoff dargestellten Pikraminsäure zu überzeugen, machte ich Analyse von der erstern und erhielt dabei folgende Zahlen:

	Gefund.	Berechn. f. Pikramins.
Kohlenstoff	36	36,1
Wasserstoff	2,7	2,5

Im Silbersalz fand ich:

Silberoxyd	37,3	37,6
Säure	62,7	62,4

Das schwefelsaure Eisenoxydul reducirt daher, eben so wie Schwefelwasserstoff, die Pikrinsäure zu Pikraminsäure. Auch das essigsaure Eisenoxydul lieferte mir dieselben Resultate.

Die Pikraminsäure ($C_{12}H_5O_2(NO_4)_2N$) entsteht aus der Pikrinsäure ($C_{12}H_3O_2(NO_4)_3$) durch Zersetzung eines Aequivalents Untersalpetersäure und die Aufnahme von 2 Wasserstoffäquivalenten. Ich versuchte daher durch andere energisch reducirende Körper in der Pikrinsäure auch die anderen Atome Untersalpetersäure zu zersetzen, erhielt aber immer nur Pikraminsäure.

Ich wendete zu diesem Zwecke alkalische Schwefelmetalle, Wasserstoff im Entstehungsmomente, Zinnchlorür, Kupferchlorür etc. an. Dabei ist zu bemerken, dass die beiden letzteren Agentien nur einwirken, nachdem Ammoniak zugesetzt worden ist.

Taf. I.

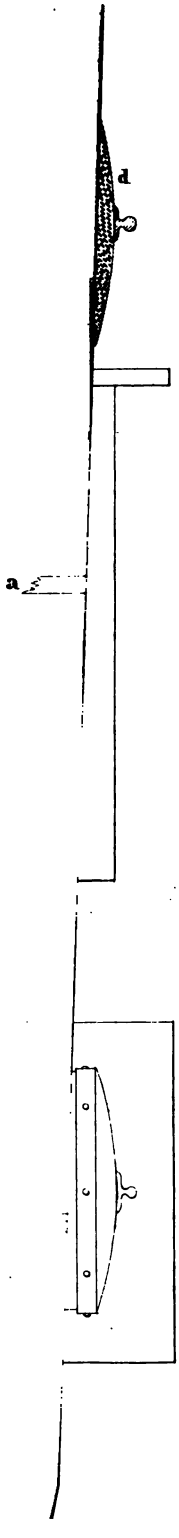
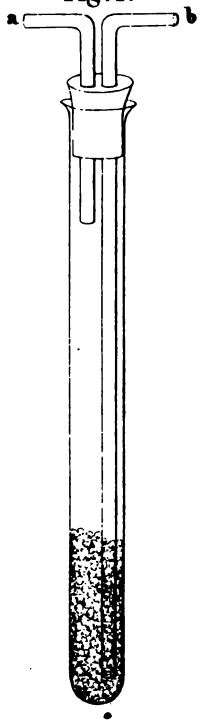
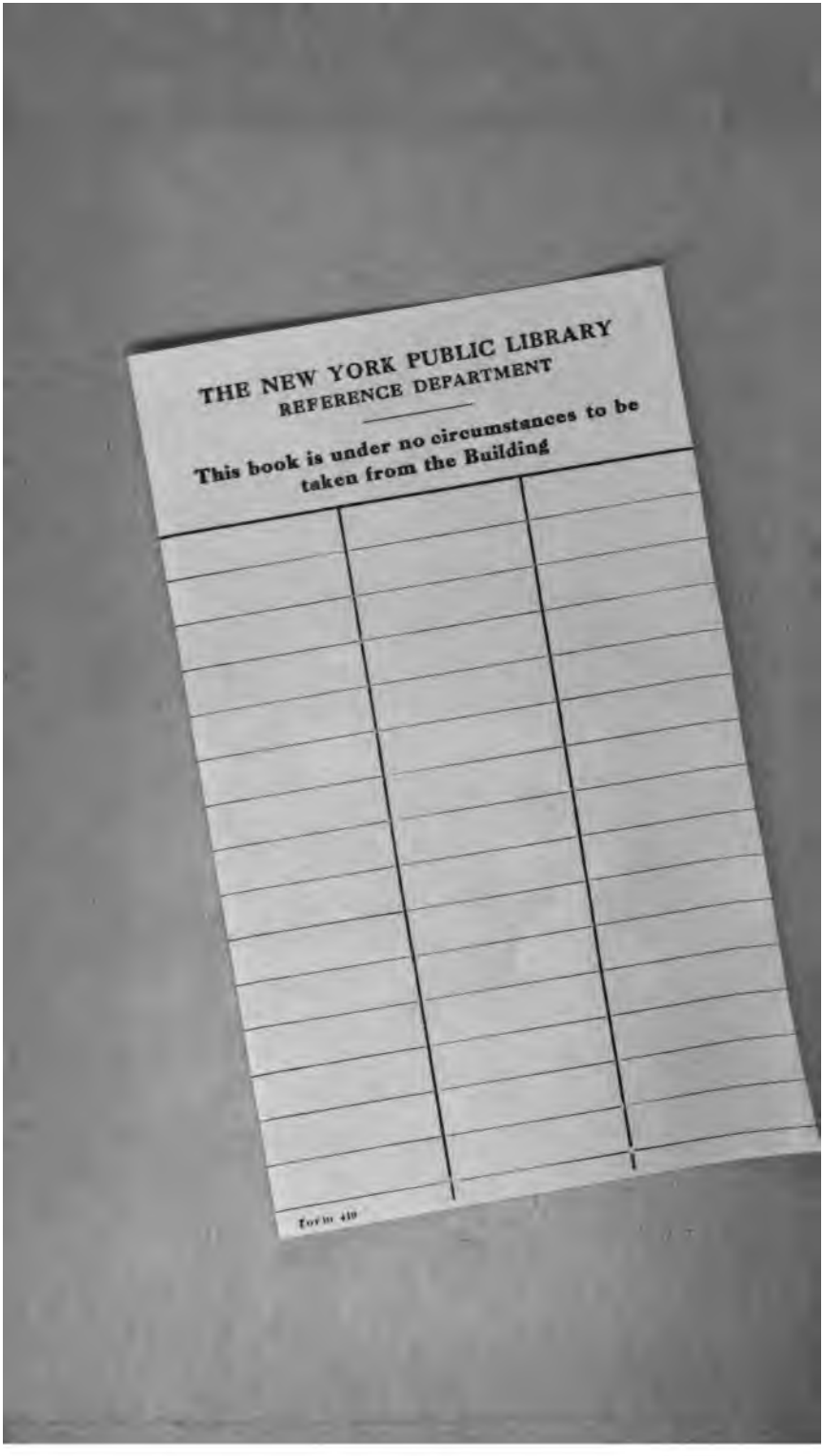


Fig. 1.




THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT
This book is under no circumstances to be taken from the Building
Form 410